Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

5

СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1954

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Я. ГАЛАХОВ и С. А. БОНДАРЬ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $BaO—Al_2O_3—SiO_2$

Выбор объектом исследования трехкомпонентной системы BaO — —Al_2O_3—SiO_2 был обусловлен рядом причин. Во-первых, наиболее важными из силикатных систем являются алюмосиликатные соединения, вследствие большой распространенности алюмосиликатов в земной коре и различных силикатных технических продуктах. Справедливость этого аргумента при выборе объекта нашего исследования нашла себе подтверждение в процессе выполнения экспериментальной работы — уже на первых ее этапах была установлена конгруэнтность плавления муллита и внесены соответствующие поправки в фундаментальную физико-химическую силикатную диаграмму Al_2O_3 — SiO_2.

Второй причиной явилась значительная тугоплавкость большинства составов тройной системы. Это обстоятельство затрудняло работу, но придавало одновременно и большую ценность ее результатам. Действительно, разработав лабораторную микропечь новой конструкции, удалось не только исследовать намеченную систему, но и создать новый метод для изучения подобных тугоплавких систем. Весьма интересным было сопоставить диаграмму с другими, ранее изученными алюмосиликатными системами, а также с диаграммой состояния системы BaO—B_2O_3 — SiO_2; обнаружение сложных трехкомпонентных твердых растворов в системе также представляет большой научный интерес.

Из трех двойных систем, образующих стороны треугольника тройной диаграммы, подробно ранее были изучены системы Al_2O_3 — SiO_2 и BaO — SiO_2. В системе Al_2O_3 — SiO_2 образуется часто встречающееся в технических материалах соединение — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Этот минерал впервые был обнаружен в составе фарфора Вернадским [1] и позднее Земятченским [2]. Система в целом наиболее детально изучалась в 1924 г. Боуэном и Грейгом [3]. Согласно данным этих авторов, муллит плавится с разложением; с кремнеземом он дает эвтектику.

Бауер, Гордон и Моор [4] получили монокристаллы муллита в виде булек 2 см длиной и 1 см толщиной. Сплавление смеси, отвечающей составу муллита, проводилось в кислородно-водородном пламени. Образование монокристаллов муллита без выделения корунда авторы объясняют быстрым охлаждением от температуры плавления до температуры кристаллизации муллита. Однако с этим объяснением согласиться нельзя, так как склонность корунда к кристаллизации очень высока и он непременно кристаллизовался бы из расплавов муллитового состава, если бы диаграмма Боуэна и Грейга была правильной.

Система BaO — SiO_2 детально исследована Эскола [5]. Равновесные соотношения между фазами устанавливались методом закалки. В системе автор нашел ряд соединений: $2BaO \cdot SiO_2$, $BaO \cdot SiO_2$, $2BaO \cdot 3SiO_2$ и $BaO \cdot 2SiO_2$. На основании исследования была построена равновесная диаграмма. Автор указывает на образование твердого раствора между дисиликатом бария и дибариевым трисиликатом.

Диаграмма состояния системы BaO — Al_2O_3 не изучена, однако соединения этой системы хорошо известны. Наиболее полно алюминаты

бария изучены Тороповым [6], впервые установившим существование алюмината состава $BaO \cdot 6Al_2O_3$.

Непосредственно к исследованию тройной диаграммы $BaO—Al_2O_3—SiO_2$ относится работа Циммера и Вотса [7], определявших температуры плавления в системе по методу конусов. Часть диаграммы, прилегающая к стороне $BaO — SiO_2$, изучалась Томасом [8] по методу закалки с микроскопическим исследованием кристаллических фаз. При этом было обнаружено образование тройного твердого раствора между силикатами бария и цельзианом, но результаты оптического исследования не вполне соответствовали построенным вертикальным разрезам. Природный бариевый полевой шпат — «цельзиан» состава $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — единственное тройное соединение в системе. Различные авторы установили триклинные, моноклинные и гексагональные формы цельзиана. Синтетический цельзиан, полученный Гинзбергом [9], представлял собой гексагональную разновидность с показателями светопреломления $Ng = 1{,}596$; $Np = 1{,}584$; $Ng — Np = 0{,}012$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Печи, применявшиеся при экспериментах. Предварительные испытания проб из различных участков диаграммы системы $BaO — Al_2O_3 — SiO_2$ показали, что большая часть составов обладает температурой начала кристаллизации выше 1500°. Это вызвало необходимость применения соответствующей высокотемпературной печи. Лабораторные печи для температуры выше 1500° — криптоловые, коротко замкнутые с графитовыми трубами, высокочастотные — по ряду причин неудобны при исследованиях, проводимых методом закалки. Поэтому была сконструирована новая печь. Разработка такой печи была выполнена одним из авторов. Эта вакуумная микропечь с вольфрамовым нагревателем дает температуру до 2000°.

Пирометр для определения температуры градуировался по образцам с известной температурой плавления. В качестве пробы с известной температурой плавления использовались чистые металлы — платина, палладий и другие, а также соединения с известной температурой плавления.

Печь для температуры до 1600°. Нагревателем в этой печи служила проволока диаметром 0,5 мм из сплава платины с 20% родия. Проволока навивалась на зинтеркорундовый пальцеобразный тигель с внутренним диаметром 15 мм и длиной 100 мм. Тигель монтировался в металлический кожух, заполняемый термоизолирующим материалом. Проба испытуемого материала в пакете из листовой платины подвешивалась непосредственно на платино-платинородиевой термопаре. Данная печь была изготовлена в конце настоящего исследования и поэтому применялась не во всех случаях.

Печь с платиновым нагревателем. Эта обычная закалочная печь, снабженная приспособлением для сбрасывания образца в ртуть, применялась при температуре до 1450°. Измерение температур в двух последних печах производилось при помощи платино-платинородиевых термопар и гальванометров. Показания термопар контролировались по методу пережигания палладиевой, золотой или серебряной проволок.

Синтез образцов

Для изготовления образцов применялись следующие материалы: 1) кремнезем в виде тонкого порошка, полученного из горного хрусталя. После нагревания, быстрого охлаждения в воде и измельчения в стальной ступке горный хрусталь обрабатывался в разбавленной соляной кислоте, промывался водой и высушивался. Окончательное измельчение производилось истиранием в агатовой ступке. Полученный продукт содержал 99,90%

SiO_2; 2) глинозем обогащенный, с общим содержанием примесей 0,2% 3) углекислый барий х. ч., содержащий 99,95% $BaCO_3$.

Получение однородных проб путем сплавления в платиновых тиглях смесей из данных компонентов исключалось вследствие высоких температур их плавления. Поэтому гомогенизация образцов производилась сплавлением в электрической дуге. Точные навески исходных материалов, взятые на аналитических весах, тщательно перемешивались путем совместного истирания в ступке; увлажнялись раствором декстрина и при помощи стеклянной трубки формовались в виде палочек диаметром 4—5 мм. После высушивания образцы плавились в электрической дуге.

Методы исследования

Лучшим методом изучения фазовых равновесий является метод закалки. Однако его применение становится затруднительным, когда кристаллизация расплава идет очень быстро и стабилизировать стеклообразное состояние не удается. Поэтому на участках с высокими температурами ликвидуса и большой скоростью кристаллизации построение диаграммы производилось по температурам плавления.

Температура плавления, установленная любым методом, не всегда дает истинную температуру ликвидуса. Только у химических соединений и в эвтектических точках температура плавления совпадает с температурой ликвидуса. Тем не менее, если определены температуры плавления ряда точек, то можно выявить общий ход кривой ликвидуса. Возникновение на такой кривой перегибов говорит о том, что в точках излома лежат эвтектики или химические соединения. Определение температуры плавления производилось по методу, разработанному применительно к микропечи.

Наконец, для установления первичной фазы в образцах с высокой температурой ликвидуса и быстро кристаллизующихся применялся следующий способ. Препарат в виде небольшого осколка помещался в микропечь, как для определения температуры плавления. Разогревание производилось до расплавления пробы и температура выдерживалась 0,5—2 мин. Ток выключался и для быстрейшего охлаждения в печь одновременно впускался воздух, колба быстро удалялась, и образец обдувался воздухом. Если в нем возникали две кристаллические фазы, что определялось при помощи микроскопа, то опыт повторялся при более высоких температурах до тех пор, пока не удавалось получить только одну кристаллическую фазу.

Исследования под микроскопом производились преимущественно в иммерсионных препаратах и реже — в шлифах. В ряде случаев результаты исследования дополнялись данными, полученными из рентгенограмм. Определение показателя светопреломления стекол производилось иммерсионным методом. Плотность стеклообразных продуктов устанавливалась при помощи пикнометра. Стекла при этом брались в виде осколков, а не в измельченном состоянии. Химическая стойкость получающихся в системе стекол определялась следующим образом. Измерялись два стеклянных шарика (полученных в дуге) по трем взаимно перпендикулярным направлениям и рассчитывалась их поверхность. Шарики погружались в точный объем (50 мл) 0,005N раствора соляной кислоты, раствор нагревался 30 мин. на водяной бане и оставлялся при комнатной температуре в течение суток. Затем избыток кислоты оттитровывался раствором щелочи. По связанной соляной кислоте, отнесенной к 100 мм^2 поверхности образца, судили приближенно о его относительной химической стойкости.

Результаты опытов

Изучение диаграммы было начато с областей, примыкающих к двойным системам. В области около двойной системы BaO—SiO_2 границы между полями устойчивости силикатов бария проходили в соответствии с этой

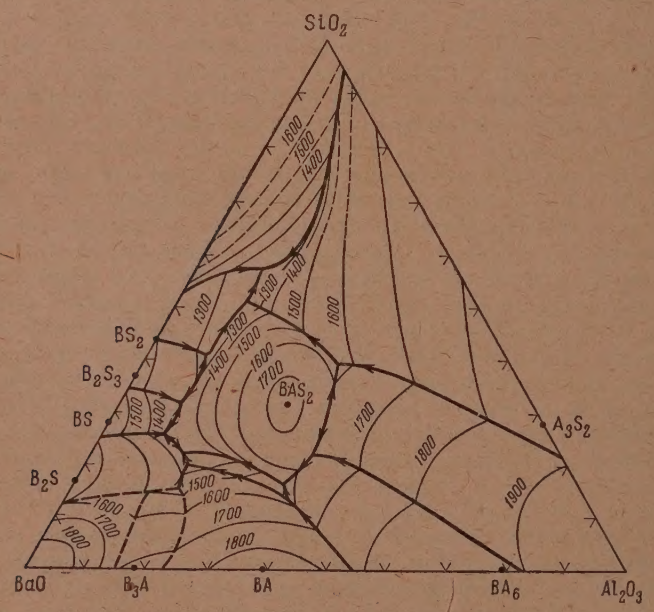
системой. Оставался невыясненным вопрос о положении границы межд[у] полями двухбариевого силиката и окиси бария.

На участке диаграммы от 75 до 93% окиси бария определены темпера[ту]ры плавления ряда составов. Температура плавления двухбариевого си[ли]ката определена в 1730°. С окисью бария он дает эвтектику. Состав э[в]тектики: BaO 87% и SiO_2 13%; т. пл. 1600°. Положение полей у сторон[ы] $BaO—Al_2O_3$ также не противоречило данным для этой системы. Однак[о] самая диаграмма состояния системы $BaO — Al_2O_3$ до последнего времен[и] не установлена и была изучена в связи с настоящей работой [10].

Наконец, в процессе исследования области, примыкающей к сторон[е] $Al_2O_3 — SiO_2$, обнаружилось несоответствие в расположении пограничной кривой между полями муллита и корунда с тем, которое должно быть п[о] общепринятой диаграмме состояния системы $Al_2O_3 — SiO_2$. Было обнару[ж]ено наличие первичной кристаллизации муллита в области, непосред[ст]венно примыкающей к фигуративной точке его состава, тогда как, соглас[]но старой диаграмме [3], муллит плавится с разложением. Это обстоятель[]ство послужило причиной постановки специального исследования двойной системы на участке с высоким содержанием глинозема [11].

Строение диаграммы $BaO—Al_2O_3—SiO_2$

При изучении тройной диаграммы синтезировано и подвергнуто испытаниям 305 составов. Общий вид тройной диаграммы в весовых процентах с



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы $BaO — Al_2O_3 — SiO_2$

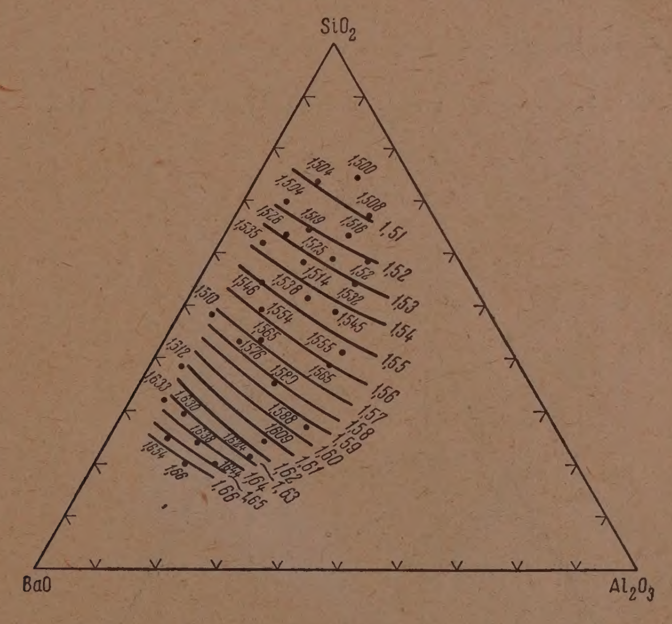
нанесенными изотермами показан на фиг. 1. Вся диаграмма слагается из 13 полей устойчивости следующих фаз:

1. Тридимит (SiO_2);
2. Муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$);
3. Корунд (Al_2O_3);
4. Гексаалюминат бария ($BaO \cdot 6Al_2O_3$);
5. Моноалюминат бария ($BaO \cdot Al_2O_3$);
6. Трехбариевый алюминат ($3BaO \cdot Al_2O_3$);

7. Окись бария (BaO);
8. Двухбариевый силикат ($2BaO \cdot SiO_2$);
9. Однобариевый силикат ($BaO \cdot SiO_2$);
10. Тройной твердый раствор ($2BaO \cdot 3SiO_2$—$BaO \cdot 2SiO_2$— — $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
11. Дисиликат бария ($BaO \cdot 2SiO_2$);
12. Цельзиан ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$);
13. Твердый раствор инконгруэнтного соединения состава ($3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

В поле треугольника установлен участок первичной кристаллизации неизвестной ранее фазы переменного состава ($3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Как видно из перечня, система содержит две серии твердых растворов, один из которых тройной, что представляет редкий случай в тройных силикатных системах. На диаграмме имеются три (истинные) двойные системы: цельзиан — корунд, цельзиан — двухбариевый силикат, цельзиан — однобариевый силикат. Поля первичной кристаллизации образуют 24 пограничные кривые. Двойных эвтектических точек имеется 11; инвариантных точек 13; из них эвтектических 4 и реакционных 9. Состав и температура инвариантных точек даны в табл. 1. Часть поля треугольника занята составами, образующимися при достаточно быстром охлаждении стекла.

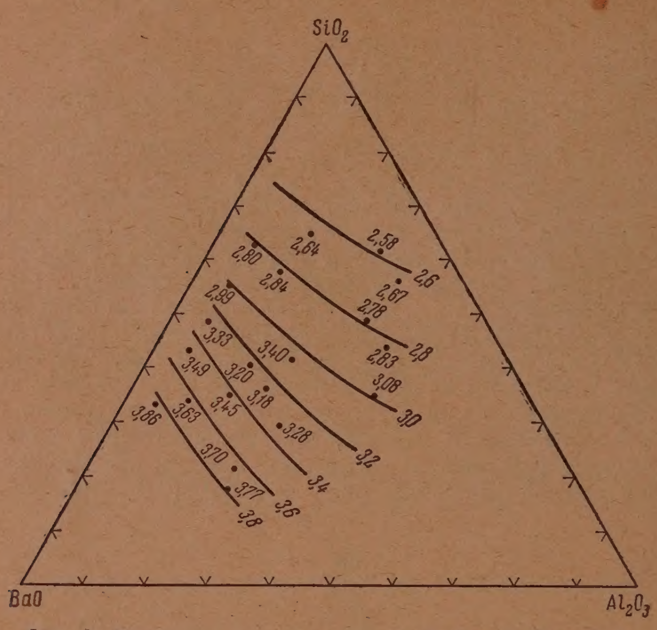
На фиг. 2 представлены кривые, отвечающие стеклам с постоянным показателем светопреломления; на фиг. 3 — кривые, отвечающие стеклам с постоянной плотностью, и на фиг. 4 — кривые, отвечающие стеклам



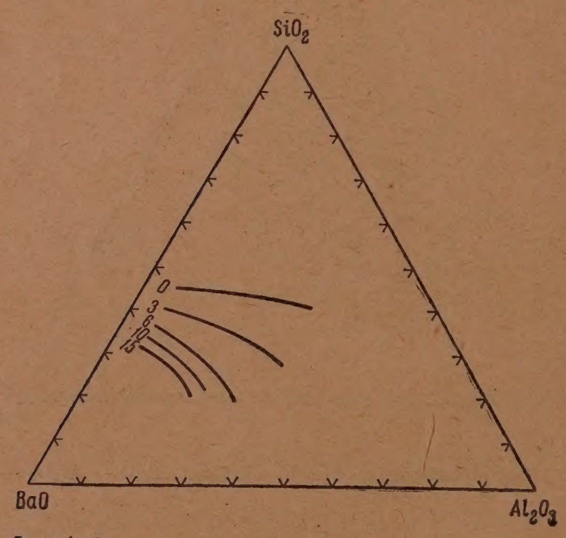
Фиг. 2. Светопреломление стекол системы BaO — Al_2O_3 — SiO_2

с постоянной химической стойкостью к сильно разбавленной соляной кислоте. Определение границ между полями области, примыкающей к углу окиси бария, сделано на основании температур плавления и хода изотерм, и поэтому границы показаны пунктиром. Определение первичных фаз при помощи микроскопа было ненадежно ввиду большой скорости кристаллизации, а также вследствие их химической неустойчивости. Поле

цельзиана, соответственно его фигуративной точке, занимает центральное положение в треугольнике. Цельзиан кристаллизуется в гексагональной



Фиг. 3. Плотность стекол системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$



Фиг. 4. Растворимость стекол системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ в разбавленной HCl (о значении цифр см. в тексте)

модификации, описанной Гинзбергом [9]. Особенно хорошие шестиугольные пластинки выделялись вблизи границ поля.

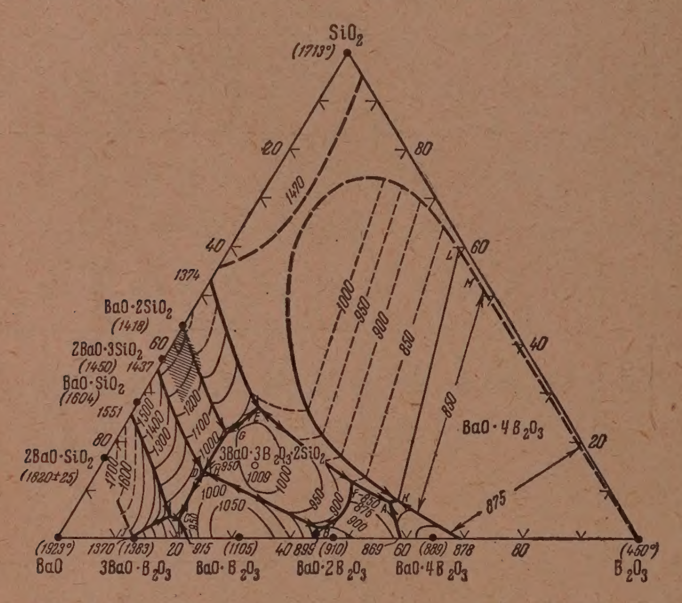
Таблица 1

Инвариантные точки системы $BaO — Al_2O_3 — SiO_2$

Точка	Фазы	Процесс	Состав, вес. %, BaO	Состав, вес. %, Al_2O_3	Состав, вес. %, SiO_2	Состав, мол. %, BaO	Состав, мол. %, Al_2O_3	Состав, мол. %, SiO_2	Температура °C
1	$Al_2O_3 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	Реакция	28	32	40	15,7	27	57,3	1590
2	$Al_2O_3 + BaO \cdot 6Al_2O_3 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость .	»	41	37	22	26,9	36,4	36,7	1610
3	Тв. р-р + $BaO \cdot 6Al_2O_3 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	»	48,5	35	16,5	33,8	36,8	29,4	1580
4	Тв. р-р + $2BaO \cdot SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	Эвтектика	63	14,5	22,5	44,3	15,3	40,4	1330
5	$2BaO \cdot SiO_2 + BaO \cdot SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	»	64	10	26	44	10,3	45,7	1360
6	$BaO \cdot SiO_2$ + тв. р-р + $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	»	58	10	32	37,5	9,8	52,7	1320
7	Тв. р-р + $BaO \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	Реакция	49	10	41	29	8,9	62,1	1280
8	$BaO \cdot 2SiO_2 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	»	37	11	52	19,8	9	71,2	1240
9	$BaO \cdot 2SiO_2 + SiO_2 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	Эвтектика	32	11	57	16,4	8,6	75	1230
10	Тв. р-р + $BaO \cdot 6Al_2O_3 + BaO \cdot Al_2O_3$ + жидкость . . .	Реакция	49	37	14	34,8	39,7	25,5	1610
11	Тв. р-р + $BaO \cdot Al_2O_3 + 2BaO \cdot SiO_2$ + жидкость	»	63	16,5	20,5	45	17,7	37,3	1340
12	$BaO \cdot Al_2O_3 + 3BaO \cdot Al_2O_3 + 2BaO \cdot SiO_2$ + жидкость . .	»	66	18	16	49,3	20,2	30,5	1490
13	$3BaO \cdot Al_2O_3 + BaO + 2BaO \cdot SiO_2$ + жидкость	»	72	13	15	55,3	15,1	29,6	1520
BAS_2	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + жидкость	Плавление	41,1	27,2	31,7	25	25	50	1740

Новое тройное соединение $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Еще при первоначальном изучении поля треугольника на участке между полями цельзиана и моноалюмината бария была обнаружена кристаллизация неизвестной ранее фазы с варьирующими оптическими константами, отличающимися от всех известных соединений из компонентов системы; это указывало на то, что здесь мы имели дело с твердым раствором. Решить вопрос о том, какие соединения образуют данный раствор, оказалось весьма трудно. Попытки выделить новую фазу без примеси других кристаллических фаз при полной кристаллизации не привели к желаемому результату: ей всегда сопутствовали другие кристаллы.

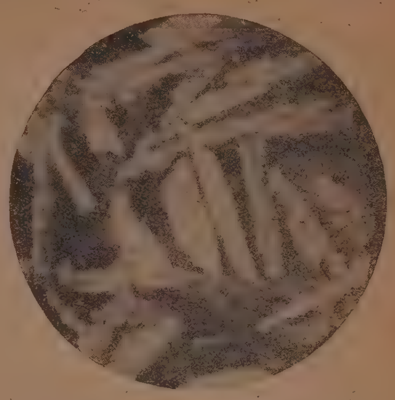


Фиг. 5. Диаграмма состояния системы $BaO - B_2O_3 - SiO_2$

Детальное изучение методом закалки многих составов из этой области дало возможность достаточно точно определить ее границы и характер поверхности ликвидуса. Поле первичной кристаллизации данной фазы представляется в виде вытянутой полосы, максимальная ширина которой определяется изменением концентрации в 3%. Температурного «пика» на поверхности ликвидуса установить не удалось; температура равномерно понижалась от угла поля с максимальным содержанием глинозема по направлению к области цельзиана и двухбариевого силиката. Все эти данные, а также и общее положение поля среди других полей треугольника говорят о том, что ни одно из известных соединений системы не входит в изучаемый твердый раствор. Оставалось одно предположение: компоненты этого твердого раствора или, по крайней мере, один из них являются инконгруэнтными соединениями. Указанием на положение одного из них служило направление подъема ликвидусной поверхности. Простейшая формула в принятом направлении была $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Образец такого состава, выдержанный при 1050° в течение часа, закристаллизовывался в виде одной фазы, сходной по кристаллическому строению с изучаемыми твердыми растворами; она обладала наименьшими оптическими константами: $Ng = 1{,}624$; $Np = 1{,}615$; $Ng - Np = 0{,}009$. Закалка того же образца от температуры 1600° давала только зерна моноалюмината бария и стекло, что вполне понятно, так как исследуемый состав лежит в области

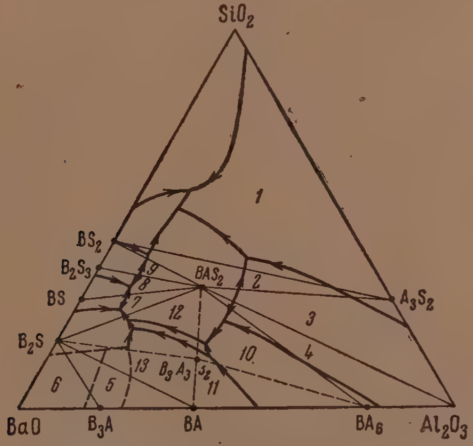
первичной кристаллизации моноалюмината. Температура, ниже которой кристаллизовалась только новая фаза, а выше — оставалось стекло и моноалюминат бария, оказалась равной 1550°.

Все эти результаты позволяют сделать вывод, что данное вещество представляет собой новый алюмосиликат бария состава $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (BaO — 52, Al_2O_3 — 34,5 и SiO_2 — 13,5 вес. %), который при 1550° плавится с разложением на моноалюминат $BaO \cdot Al_2O_3$ и жидкость. Здесь интересно отметить, что в тройной системе $BaO - B_2O_3 - SiO_2$ недавно установлено образование соединения подобной же стехиометрии $3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [9,12]. Диаграмма, из которой видно положение поля кристаллизации этого соединения, показана на фиг 5.



Фиг. 6. Микрофотография шлифа соединения $3BaO - 3Al_2O_3 - 2SiO_2$ (николи + × 320)

В данной системе имеет место также образование тройного твердого раствора, занимающего положение, аналогичное положению тройного твердого раствора в нашей системе; на диаграмме оно показано в виде за-



Фиг. 7. Фазовые треугольники диаграммы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$: *1* — $SiO_2 - BS_2 - A_2S_3$; *2* — $BAS_2 - BS_2 - A_3S_2$; *3* — $BAS_2 - A_3S_2 - Al_2O_3$; *4* — $BAS_2 - Al_2O_3 - BA_6$; *5* — $BS_2 - B_3A - BA$; *6* — $B_2S - BaO - B_3A$; *7* — $BAS_2 - BS - B_2S$; *8* — $BAS_2 - B_2S_3 - BS$; *9* — $BAS_2 - BS_2 - B_2S_3$; *10* — $BAS_2 - BA_6 - B_3A_3S_2$; *11* — $BA - BA_6 - B_3A_3S_2$; *12* — $BAS_2 - B_2S - B_3A_3S_2$; *13* — $B_2S - BA - B_3A_3S_2$

штрихованного участка. Область возможного положения состава другого инконгруэнтного соединения следовало искать, исходя, во-первых, из положения поля устойчивости твердого раствора и, во-вторых, из изменения показателя светопреломления. Светопреломление твердого раствора увеличивалось с удалением от точки состава 3 : 3 : 2 по направлению к стороне треугольника $BaO - SiO_2$. Однако попытки найти другое тройное соединение в указанном направлении не привели к положительному результату. Вероятным вторым компонентом твердого раствора можно

Таблица 2

Последовательность выделения кристаллических фаз в области твердого раствора инконгруэнтного соединения $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Состав в вес. %			Режим		Фазы
BaO	Al_2O_3	SiO_2	время	температура в °C	
62,5	15	22,5	2 час. 30 мин.	1350	Стекло
			2 » 30 »	1300	» + BAS_2
			1 » 40 »	1200	» + BAS_2 + B_2S
63	16	21	1 »	1350	Стекло
			1 »	1300	» + B_2S
			1 »	1200	» + B_2S + BAS_2
60	17,5	22,5	2 »	1350	Стекло
			1 » 15 »	1300	» + тв. р-р
			2 »	1250	» + тв. р-р + BAS_2
62,5	17,5	20	2 »	1360	Стекло
			2 »	1300	» + BA + тв. р-р
62,5	20	17,5	— 20 »	1450	Стекло
			— 30 »	1400	» + BA
			— 40 »	1250	» + BA + B_2S
60	20	20	— 60 »	1400	Стекло
			2 »	1360	» + тв. р-р
			1 » 30 »	1200	» + тв. р-р + B_2S
57	20	23	— 30 »	1430	Стекло
			— 30 »	1350	» + BAS_2
			3 » 30 »	1300	» + BAS_2 + тв. р-р
60	22,5	17,5	— 15 »	1600	Стекло
			— 20 »	1580	» + BA
			2 » 15 »	1350	» + BA + тв. р-р
54,7	24	21,3	— 30 »	1450	Стекло
			— 30 »	1400	» + BAS_2
			— 20 »	1350	» + BAS_2 + тв. р-р
55	25	20	— 40 »	1420	Стекло
			1 » 30 »	1380	» + тв. р-р
			6 » —	1250	Тв. р-р + BAS_2
57,5	25	17,5	— 15 »	1600	Стекло
			— 30 »	1550	» + BA
			— 30 »	1400	» + BA + тв. р-р
52	28	20	— 30 »	1500	Стекло
			— 30 »	1470	» + BAS_2
			— 20 »	1400	» + BAS_2 + тв. р-р
53	30	17	— 30 »	1550	Стекло
			— 30 »	1530	» + BA
			— 30 »	1500	» + BA + тв. р-р
48,7	32,3	19	— 15 »	1600	Стекло
			— 30 »	1550	» + BAS_2
			— 10 »	1490	« + BAS_2 + тв. р-р
50	33	17	— 20 »	1600	Стекло
			— 10 »	1560	» + тв. р-р
			— 10 »	1530	» + тв. р-р + BAS_2
50	35	15	— 30 »	1600	Стекло
			— 30 »	1550	» + тв. р-р
			— 25 »	1500	» + тв. р-р + BAS_2
51,9	34,6	13,5	— 15 »	1600	Стекло + BA
			— 40 »	1050	Тв. р-р
47,5	35	17,5	— 15 »	1600	Стекло
			— 40 »	1550	» + BAS_2
			— 60 »	1500	» + BAS_2 + BA_6
45,5	37	17,5	— 15 »	1600	Стекло + BA_6 + BAS_2
48	36	16	— 15 »	1600	Стекло + BA_6
			— 40 »	1550	» + BA_6 + тв. р-р
48,5	36,5	15	— 15 »	1600	Стекло
			— 40 »	1550	» + тв. р-р
			— 60 »	1500	» тв. р-р + BA_6 + BAS_2

Таблица 2 (продолжение)

Состав в вес. %			Выдержка		Фазы
BaO	Al_2O_3	SiO_2	время	температура в °С	
47	40	13	20 мин.	1600	Стекло + BA_6
			— 40 »	1550	» + BA_6 + тв. р-р
49	37	14	— 15 »	1600	Стекло + BA_6
			— 40 »	1550	» + BA_6 + тв. р-р
50	37	13	— 15 »	1600	Стекло + тв. р-р + BA

считать метасиликат бария. Об этом говорит характер расположения поля, а также изменение показателя светопреломления твердого раствора.

Микрофотография шлифа (фиг. 6) дает представление о внешней форме кристаллов этой новой фазы; она слагается вытянутыми призматическими кристаллами с прямым погасанием, переплетающимися и взаимно прорастающими друг друга под различными углами. Промежутки между кристаллами заполнены стеклом и вторичными выделениями цельзиана. Светопреломление колеблется в следующих пределах: $Ng = 1{,}624 - 1{,}644$ и $Np = 1{,}615 - 1{,}632$.

Ход кристаллизации в области этого твердого раствора и прилегающих к нему полей выясняется по материалам табл. 2, в которой показана последовательность выделения кристаллических фаз. Граница с полем моноалюмината носит инконгруэнтный характер; граница с полем цельзиана — эвтектическая.

Деление всей диаграммы на фазовые треугольники дано на фиг. 7, где приводится перечень треугольников; оно позволяет заранее устанавливать конечные продукты кристаллизации различных составов системы. Треугольник *9* является двухфазовым, так как одна из сторон представлена твердыми растворами. Треугольники с *10* по *13* обозначены на чертеже пунктиром вследствие того, что одна из фаз ($B_3A_3S_2$) плавится с разложением.

Замечание о приложении к вопросам технологии

Из области стеклообразующих составов диаграммы выделяется участок, расположенный в «долине» пограничной кривой между полями $BaO \cdot 2SiO_2$ и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (фиг. 1), который может представить интерес для стекольной технологии. Стекла этого участка, насколько можно судить по полученным в настоящем исследовании сведениям, сочетают ценные технологические и технические качества. Они сравнительно легкоплавки — температура ликвидуса $\sim 1200°$, трудно кристаллизуются и обладают, сравнительно с другими, менее кремнеземистыми составами и наибольшей химической стойкостью. Все эти данные говорят о том, что при разработке рецептур на основе компонентов системы в указанной области с добавками других окислов возможно получение ценных технических стекол.

Известны высокие качества цельзиановых керамических изделий. Весьма интересны цифры рекомендуемого состава для таких изделий [13]. Эти цифры получены в результате технических испытаний различных составов на основе окислов данной системы: BaO от 31 до 51%; Al_2O_3 от 17 до 37%; SiO_2 от 22 до 42%. Оказывается, что они ограничивают участок диаграммы, полностью укладывающийся в поле устойчивости цельзиана. При использовании диаграммы для разработки рецептур и режимов обжига могут быть дстигнуты дальнейшие успехи в улучшении качества цельзиановых изделий.

ВЫВОДЫ

1. В процессе исследования установлена конгруэнтность плавления муллита и внесено соответствующее исправление в диаграмму состояния системы $Al_2O_3 — SiO_2$.

2. Изучена диаграмма состояния системы $BaO — Al_2O_3 — SiO_2$; она слагается тринадцатью полями устойчивости различных фаз.

3. В системе образуется тройной твердый раствор между силикатами $2BaO \cdot 3SiO_2$ и $BaO \cdot 2SiO_2$ и алюмосиликатом $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

4. Обнаружено образование неизвестного ранее алюмосиликата состава $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Это соединение плавится с разложением на моноалюминат $BaO \cdot Al_2O_3$ и жидкость.

5. Разработана новая высокотемпературная микропечь.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский, Bull. Soc. Min. Fr. **13**, 270 (1890).
2. П. А. Земятченский, Труды отдела глиняных материалов КЕПС, № 18, стр. 41—47 (1923)
3. N. L. Bowen a. G. W. Greig, J. Am. Cer. Soc. **7**, № 4,238 (1924).
4. W. Bauer, J. Gordon a. C. Moor, J. Am. Cer. Soc. **33**, 4, 140 (1950).
5. P. Eskola, Am. J. Sci. 4, № 23, 331 (1922).
6. Н. А. Торопов, ДАН **1**, № 2—3, 147 (1935).
7. W. A. Zimmer a. A. S. Watts, Bull. Am. Cer. Soc. **17**(7), 291 (1938).
8. R. H. Thomas, J. Am. Cer. Soc. **33**, № 2, 35 (1950).
9. А. С. Гинзберг, Изв. Петр. политехн. ин-та **23**, 207 (1915).
10. Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов, ДАН **82**, № 1 (1952)
11. Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов, ДАН **78**, № 2, 299 (1951).
12. E. Lewin a. G. Ugrinic, J. Research. Nation. Bur. Stand. **51**, 1 (1953).
13. Р. Р. Матвеев, Огнеупоры, 10, 684 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

С. З. МАКАРОВ, И. И. ВОЛЬНОВ

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 6. ИЗОТЕРМЫ 0 И 20° ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Mg(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

Продукты, известные под названием «тяжелая», «полутяжелая», «легкая» перекись магния, содержащие от 12 до 50% MgO_2, выпускаются химической промышленностью для фармацевтических целей как активатор в процессе вулканизации синтетического каучука и как белящее вещество в текстильной промышленности. Препаративным методом (в основном взаимодействием окиси магния с перекисью водорода) разными авторами [1—7] получено 19 магнезиальных продуктов, содержащих MgO_2, которые рассматриваются как смесь MgO и MgO_2, $Mg(OH)_2$ и MgO_2, как молекулярные соединения MgO и H_2O_2, как основные гидроперекиси валового состава $Mg\langle{}^{OOH}_{OH} \cdot xH_2O$, как продукты сорбции H_2O_2 на окиси магния. Отсутствие систематических исследований, основанных на методах физико-химического анализа, является основной причиной неоднозначности полученных результатов.

Для определения характера возможных форм перекисных соединений магния нами нанесены на фазовый треугольник Гиббса $MgO — H_2O — {}^1/_2O_2$ (фиг. 1) составы 19 указанных в литературе продуктов, фигуративные точки основных H_2O, H_2O_2, MgO, MgO_2, $Mg(OH)_2$ и гипотетических соединений: $2MgO \cdot MgO_2$ и $MgO \cdot 4MgO_2$, для которых существуют якобы гидраты.

Рассмотрение диаграммы показывает, что из 19 магнезиальных продуктов, указанных в литературе, индивидуальным химическим соединениям могут соответствовать только фигуративные точки, отвечающие составам:

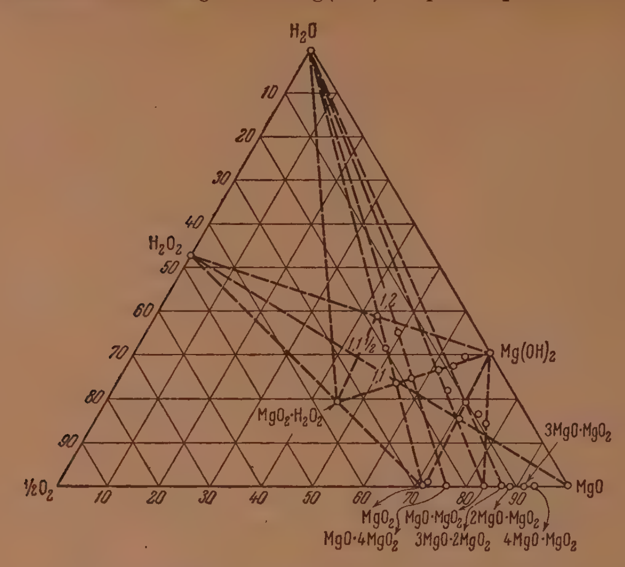
$$MgO_2; \quad MgO_2 \cdot 2H_2O \quad \text{или} \quad Mg(OH)_2 \cdot H_2O_2 \quad \text{или} \quad Mg\langle{}^{OOH}_{OH} \cdot H_2O;$$

$$MgO_2 \cdot 1{,}5H_2O \quad \text{или} \quad 2Mg\langle{}^{OOH}_{OH} \cdot H_2O; \quad MgO_2 \cdot H_2O \quad \text{или} \quad MgO \cdot H_2O_2 \quad \text{или}$$

$$Mg\langle{}^{OOH}_{OH}; \quad MgO_2 \cdot H_2O_2 \quad \text{или} \quad Mg\langle{}^{OOH}_{OOH};$$

остальные продукты могут рассматриваться как смеси.

Наилучшим решением вопроса о составах возможных соединений продуктов взаимодействия MgO или $Mg(OH)_2$ с растворами H_2O_2, очевидно,



Фиг. 1. Составы перекисных соединений магния по литературным данным в фазовом треугольнике Гиббса

будет систематическое изучение равновесий в тройной системе $Mg(OH)_2$— H_2O_2— H_2O методом растворимости и специальным физико-химическим изучением твердых фаз этой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. При исследовании системы $Mg(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O мы пользовались растворами х. ч. H_2O_2 (без стабилизатора) концентрации от 1,5 до 97% и х. ч. окисью магния фирмы Мерк. По паспорту MgO содержала следующие примеси: Cl′ 0,00%; PO_4''' 0,0006%; SO_4'' 0,00%; Pb¨ 0,001%; Fe‴ 0,0005%.

Окись магния прокаливалась при 800° до постоянного веса для полного освобождения от CO_2, так как $MgCO_3$ диссоциирует в пределах 600—800°; затем гасилась втечение 2 суток по методу Фейткнехта [8] с 100-кратным избытком дестиллированной воды, предварительно прокипяченной при перемешивании и периодическом нагревании до 90°. Анализ показал, что гашение происходило полностью, так как после сушки до постоянного веса при 115° продукт содержал 30,87% H_2O [$Mg(OH)_2$ содержит 30,86% H_2O]. Конституционная вода определялась прокаливанием при 500—550°, так как $Mg(OH)_2$ полностью диссоциирует при 410°. После гашения жидкая фаза декантировалась. Суспензия $Mg(OH)_2$ содержала в среднем 80% H_2O. Сосуд для растворимости с суспензией $Mg(OH)_2$ помещался в криостат, заполненный льдом, и после охлаждения для каждой исследуемой «точки» прибавлялся определенный объем раствора H_2O_2 возрастающей концентрации таким образом, что избыток H_2O_2 колебался от 1,5 до 150 от стехиометрии. Установленное время для достижения равновесия не превышало 3 час. Состав твердых фаз устанавливался по методу «остатка» нанесением на фазовый треугольник Гиббса данных анализа жидких фаз и остатков. В «остатках» определялся активный кислород титрованием 0,1N раствором $KMnO_4$ и Mg¨ в виде $Mg_2P_2O_7$. В жидкой фазе активный кислород определялся также титрованием 0,1N раствором $KMnO_4$, а Mg¨

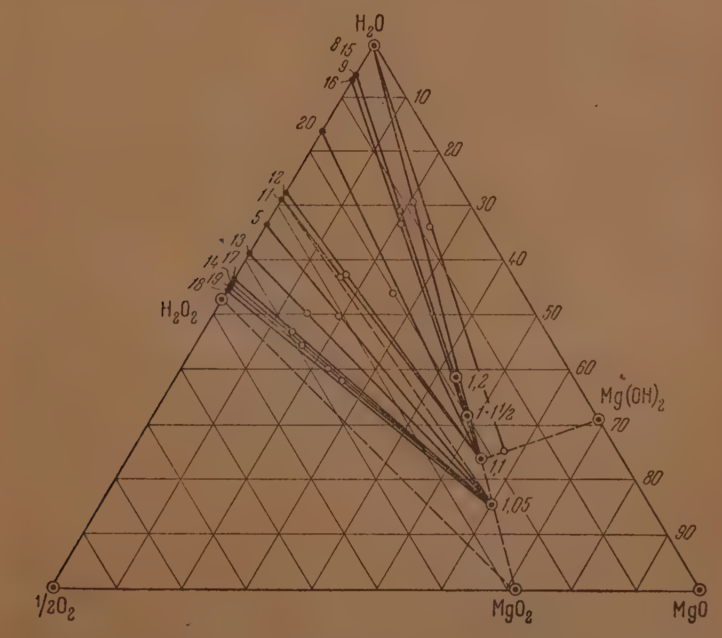
вследствие малой растворимости $Mg(OH)_2$ (порядка 10^{-4} мол/л) колориметрически, после полного разложения H_2O_2, при помощи титаново-желтого индикатора по методике Кольтгофа [9] на электрофотоколориметре ФЭК-1.

Данные растворимости изотермы 0° системы $Mg(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$. Данные растворимости изотермы 0° системы $Mg(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ представлены в табл. 1 и на фиг. 2.

Таблица 1

№ точки	Жидкая фаза		Остаток		Твердая фаза
	вес. % MgO	вес. % $^1/_2$ O_2	вес. %	вес. % $^1/_2$ O_2	
1	0,002	—	—	—	$Mg(OH)_2$
15	0,05	0,43	25,48	8,50	$Mg(OH)_2 + MgO_2 \cdot H_2O$
8	0,02	0,62	21,12	8,48	$MgO_2 \cdot H_2O$
9	—	6,02	19,61	11,60	То же
16	0,01	6,37	20,86	13,51	» »
7	0,02	9,04	—	—	» »
3	0,03	15,47	—	—	
20	0,10	16,02	25,70	20,60	» »
12	0,14	27,83	16,82	26,22	» »
11	0,13	28,45	16,20	26,66	» »
5	0,10	33,61	20,10	30,48	$MgO_2 \cdot 0,5H_2O$
13	0,04	38,99	14,63	35,10	То же
17	—	43,35	14,12	39,54	» »
14	—	44,45	16,67	38,36	» »
19	—	45,06	25,73	36,11	» »
18	—	45,25	22,49	36,92	» »

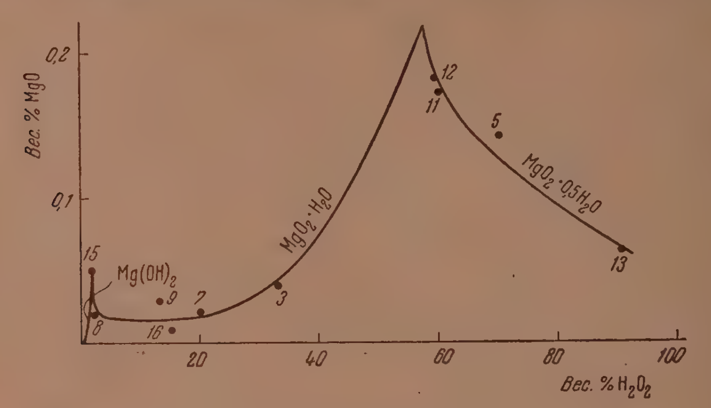
Как видно из фиг. 2, при 0° устойчивыми являются по крайней мере 3 твердые фазы: $Mg(OH)_2$ в пределах от 0 до 1,5% H_2O_2, $MgO_2 \cdot H_2O$ в преде-



Фиг. 2. Изотерма 0° системы $Mg(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$ в треугольных координатах

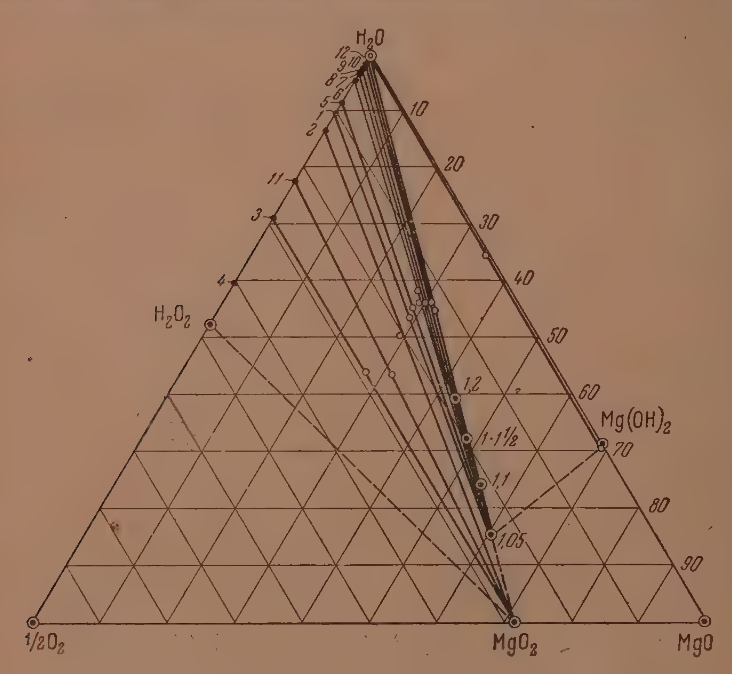
лах от 1,5 до 62% H_2O_2 и $MgO_2 \cdot 0,5H_2O$ в пределах 62—97% H_2O_2. Безводной перекиси магния при данной температуре не образуется.

Особый интерес представляет изотерма растворимости (фиг. 3), построенная по данным колориметрического определения магния в жидкой



Фиг. 3. Изотерма 0° системы $Mg(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O в прямоугольных координатах

фазе. Точкам перехода $Mg(OH)_2 + MgO_2 \cdot H_2O$ и $MgO_2 \cdot H_2O + MgO_2 \cdot 0,5H_2O$ соответствуют явные максимумы, указывающие на возможность компле-



Фиг. 4. Изотерма 20° системы $Mg(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O

ксообразования и определяющие пределы существования соответствующих твердых фаз. По сравнению с водой, где растворимость $Mg(OH)_2$ 0,002 вес. %, в растворах H_2O_2 растворимость увеличивается в 10 (точка 8) и даже в 50—75 раз (точки 20 и 12).

Изотерма растворимости +20° системы $Mg(OH)$ — H_2O_2 — H_2O. Данные изотермы +20° системы $Mg(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O представлены в табл. 2 и нанесены на фазовый треугольник Гиббса (фиг. 4).

Таблица 2

№ точки	Жидкая фаза вес. % $^1/_2$ O_2	Остаток		Твердая фаза
		вес. % $^1/_2$ O_2	вес. % MgO	
12	0,55	0,55	35,20	$Mg(OH)_2$
10	0,80	12,90	32,10	$MgO_2 \cdot 0,5\ H_2O$
9	1,20	13,10	31,00	То же
8	2,41	14,10	30,70	» »
7	3,27	14,10	28,20	» »
6	4,65	14,90	29,30	» »
5	8,37	16,04	28,48	» »
1	10,30	17,40	28,94	» »
2	13,84	20,73	29,16	MgO_2
11	22,30	25,03	32,34	То же
3	29,14	28,61	27,40	» »
4	40,43	33,73	23,81	Неравновесная

Как видно из фиг. 4. при 20° изотерма растворимости системы $Mg(OH)_2$—H_2O_2—H_2O характеризуется наличием трех твердых фаз: $Mg(OH)_2$ в пределах концентрации H_2O_2 — 0—2%, $MgO_2 \cdot 0,5\ H_2O$ в пределах 2—30% H_2O_2 и безводной перекиси магния MgO_2 в пределах 30—62%. Выше этой концентрации равновесие не достигается вследствие прогрессирующего разложения H_2O_2.

ВЫВОДЫ

Исследованием тройной системы $Mg(OH)_2$—H_2O_2—H_2O при 0 и +20° методом растворимости в широком интервале концентрации перекиси водорода установлена возможность существования 3 индивидуальных перекисных соединений магния состава: MgO_2; $MgO_2 \cdot 0,5H_2O$ и $MgO_2 \cdot H_2O$.

Институт общей неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
26.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Haass, Ber. 17, 2254 (1884).
2. O. Ruff, E. Geisel, Ber. 3, 683 (1904).
3. O. Carrasco, Gazz. chim. ital. 39, II, 47 (1909).
4. H. Křepelka, T. Červinka, C. 1927, I, 2404.
5. M. Blumenthal, Roczniki Chem. 13, 6 (1933)
6. E. Moles, Chem. Abst. 41, 6670 (1947).
7. F. M. Rico, Chem. Abst. 42, 9083 (1948).
8. W. Feitknecht, Helv. chim. acta 9, 1026 (1926).
9. А. К. Бабко и А. Г. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 349.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

С. К. ДУБРОВО

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ

В стеклообразных алюмосиликатах натрия алюминий является структурным аналогом кремния, как это было установлено на основании исследования некоторых физических свойств таких стекол [1]. Тем не менее при сопоставлении поведения в растворах кислот силикатов натрия и соответствующих им алюмосиликатов выявляются особенности наличия в стекле иона алюминия. Повидимому, справедливым является замечание Соболева о том, что алюмосиликаты, несмотря на изоструктурное положение кремния и алюминия, со стороны их химизма можно все же рассматривать как двойные соли [2].

В нашей предыдущей работе, на основании экспериментальных данных, было высказано представление о механизме разрушения алюмосиликатов натрия растворами кислот, начальной стадией которого является процесс обмена ионов натрия и алюминия стекла на ионы водорода раствора [3]. Таким образом, можно ожидать, что скорость разрушения алюмосиликатов натрия будет определяться в основном, с одной стороны, концентрацией водородных ионов раствора, с другой стороны, характером и состоянием образующихся продуктов разложения как в растворе, так и на поверхности стекла. Повидимому, существенным фактором является степень электролитической диссоциации образующихся в растворе солей. С этой точки зрения весьма интересным представляется изучение взаимодействия алюмосиликатов с растворами различных кислот.

В настоящей статье излагаются результаты работы по изучению разрушения алюмосиликатов натрия с растворами серной и азотной кислот, а также соляной кислоты различной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами было изучено взаимодействие ряда стеклообразных алюмосиликатов натрия с $0,1N$ растворами серной и азотной кислот, а также 0,01 и $1N$ соляной кислоты при 40°. По составу исследованные алюмосиликаты относились к ряду бисиликата натрия с добавками 0,15; 0,25; 0,30; 0,40; 0,50 и 1 мол. Al_2O_3. Варка стекол и изготовление образцов производились нами так же, как и в предыдущих исследованиях [4]. Разрушаемость алюмосиликатов определялась по количеству перешедших из стекла в раствор всех компонентов за определенный промежуток времени. Методика проведения опытов была та же, как и ранее применявшаяся нами [3]. Для характеристики процесса взаимодействия алюмосиликатов натрия с растворами кислот нами применялись величины n_{Na_2O}, $n_{Al_2O_3}$, n_{SiO_2}, β и α, значение которых было описано в предыдущей статье [3].

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с растворами соляной кислоты

В целях исследования влияния концентрации водородных ионов раствора на ход разрушения алюмосиликатов натрия было изучено действие 0,01, 0,1 и 1 N растворов соляной кислоты. Эти результаты приводятся

Таблица 1

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с 0,01 N раствором соляной кислоты при 40°

Молярное отношение Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	$\frac{\text{г-мол}}{\text{см}^2} \cdot 10^{-6}$, β, α	Время в часах: 1	2	4	6	8
1	0,15	2	n_{Na_2O}	1,8	2,7	4,0	4,9	5,5
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	—	—	0,004
			n_{SiO_2}	—	—	—	—	0,03
			β	—	—	—	—	0,004
			α	—	—	—	—	0,003
1	0,30	2	n_{Na_2O}	1,9	2,1	2,2	2,4	2,3
			$n_{Al_2O_3}$	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7
			n_{SiO_2}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
			β	1,2	1,2	1,2	0,97	1,0
			α	0,08	0,07	0,07	0,06	0,08
1	0,40	2	n_{Na_2O}	7,9	15,0	24,0	25,0	28,0
			$n_{Al_2O_3}$	3,1	6,0	8,3	8,9	9,3
			n_{SiO_2}	7,0	13,0	19,0	20	20
			β	0,98	0,97	0,85	0,88	0,85
			α	0,44	0,43	0,40	0,40	0,36
1	0,5	2	n_{Na_2O}	3,0	7,2	16,0	21	22
			$n_{Al_2O_3}$	1,5	3,2	6,7	8,9	9,3
			n_{SiO_2}	6,2	13,6	29,0	38,0	41,0
			β	1	0,90	0,85	0,85	0,85
			α	1	0,94	0,90	0,93	0,93
1	0	2	n_{Na_2O}	—	—	68	88	104
			n_{SiO_2}	—	—	0,4	1,1	2,0
			α	—	—	0,003	0,006	0,010

в табл. 1 и 2. Данные по изучению взаимодействия алюмосиликатов натрия с 0,1 N раствором соляной кислоты были приведены в предыдущей статье [3]. Как видно из данных табл. 1, показывающей разрушаемость алюмосиликатов в 0,01 N растворе соляной кислоты, добавки в состав бисиликата натрия 0,15 и 30 мол. Al_2O_3 резко снижают количества переходящих в раствор из стекла Na_2O по сравнению с бисиликатом, что характеризует меньшую глубину разрушения. Однако степень разрушения остаточного алюмокремнеземистого слоя возрастает с повышением содержания в стеклах Al_2O_3, о чем можно судить по увеличению значений β и α. Но в то время как для стекла с добавкой 0,15 мол. Al_2O_3 β и α незначительны и по существу равны между собой, для стекла с соответствующей добавкой 0,3 мол. замечается практически полное вымывание ионов алюминия из разрушенного слоя. Количество же перешедшего в раствор SiO_2 остается относительно незначительным (6—8%).

При увеличении добавки Al_2O_3 к бисиликату натрия до 0,4 мол. происходит интенсивное разрушение этого стекла: резко возрастают количества переходящих в раствор всех компонентов, причем SiO_2 переходит приблизительно 40% от содержания его в остаточном слое ($\alpha = 0,4$). После обработки образцов стекла состава $Na_2O \cdot 0,4Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 0,01N раствором соляной кислоты и последующей сушки при 40° на поверхности их был обнаружен рыхлый легко ссыпающийся слой. Как показал химический анализ, этот остаточный слой содержал $\sim 96\%$ SiO_2.

Последующее добавление Al_2O_3 до 0,5 мол. приводит к некоторому снижению количества переходящей в раствор Na_2O и, следовательно, к уменьшению глубины разрушенного слоя стекла по сравнению со стеклом состава $Na_2O \cdot 0,4Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Зато увеличивается относительное количество переходящего в раствор SiO_2 из остаточного слоя: величина α достигает

Таблица 2

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с 1 N раствором соляной кислоты при 40°

Молярное отношение			$\frac{\text{г-мол}}{\text{см}^2} \cdot 10^{-6}$, β, α	Время в часах				
Na_2O	Al_2O_3	SiO_2		1	2	4	6	8
1	0,15	2	n_{Na_2O}	2,1	2,8	3,8	3,9	4,9
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	—	—	—
			n_{SiO_2}	—	—	—	—	—
			β	—	—	—	—	—
			α	—	—	—	—	—
1	0,25	2	n_{Na_2O}	1,2	1,4	1,9	2,3	2,4
			$n_{Al_2O_3}$	0,21	0,21	0,19	0,19	0,19
			n_{SiO_2}	0,03	0,07	0,14	0,14	0,21
			β	0,07	0,60	0,40	0,33	0,32
			α	0,012	0,025	0,036	0,030	0,043
1	0,30	2	n_{Na_2O}	11	31	68	92	133
			$n_{Al_2O_3}$	3,7	7,5	15,0	24,0	31,0
			n_{SiO_2}	1,4	2,0	3,6	6,0	7,9
			β	1,1	0,80	0,75	0,86	0,77
			α	0,064	0,032	0,029	0,032	0,030
1	0,40	2	n_{Na_2O}	69,2	141	300	442	603
			$n_{Al_2O_3}$	29,2	57,2	115	176	240
			n_{SiO_2}	59	74—118	125—183	164—247	292
			β	1,05	1,01	0,96	1,0	1,0
			α	0,42	0,37—0,42	0,20—0,30	0,20—0,28	0,24
1	0,50	2	n_{Na_2O}	69	148	336	573	830
			$n_{Al_2O_3}$	37	80	163	255	350
			n_{SiO_2}	136	300	612	962	1232
			β	1,01	1,08	0,91	0,89	0,84
			α	0,99	1,01	0,91	0,84	0,70
1	1	2	n_{Na_2O}	—	67	160	219	307
			$n_{Al_2O_3}$	—	70	153	208	298
			n_{SiO_2}	—	138	273	450	592
			β	—	1,04	0,95	0,95	0,97
			α	—	1,03	0,89	1,02	0,96
1	0	2	n_{Na_2O}	25,3	41	64	88	105
			n_{SiO_2}	0	0	0	0	0

значения 0,93; величина β несколько меньше. Возможно, что это связано с обратной адсорбцией поверхностью стекла перешедших в раствор ионов алюминия. Таким образом, остаточный алюмокремнеземистый слой почти полностью разрушен.

Данные табл. 2 характеризуют разрушаемость алюмосиликатов натрия в 1 N растворе соляной кислоты. Как видно из этих данных, первые добавки к бисиликату Al_2O_3 в количестве 0,15 и 0,25 мол. резко снижают количества переходящих в раствор Na_2O. Одновременно, начиная с состава $Na_2O \cdot 0{,}25Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, усиливается разрушение алюмокремнекислородного скелета в направлении преимущественного вымывания ионов алюминия. В отличие от воздействия более слабых растворов соляной кислоты (0,01 и 0,1N) резкое возрастание перехода в раствор Na_2O из стекла начинается уже с состава, содержащего 0,3 мол. Al_2O_3.

Дальнейшие добавки Al_2O_3 в количестве 0,4 и 0,5 мол. вызывают усиление разрушаемости стекол: увеличиваются абсолютные количества всех переходящих в раствор компонентов. При этом Al_2O_3 полностью вымывается из остаточного слоя в случае стекла состава $Na_2O \cdot 0{,}4\,Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Количества же переходящего в раствор SiO_2 составляли в начале приблизительно 40% от содержания его в остаточном слое (как и при воз-

Таблица 3

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с 0,1 N растворами серной и азотной кислот при 40°

Молярное отношение			$\frac{\text{г-мол}}{\text{см}^2}\cdot 10^{-6}$ β α	Время в часах					Кислота
Na_2O	Al_2O_3	SiO_2		1	2	4	6	8	
1	0,15	2	n_{Na_2O}	2,6	3,8	4,3	5,1	6,8	0,1 N H_2SO_4
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	—	0	0	
			n_{SiO_2}	—	—	—	0	0	
			β	—	—	—	0	0	
			α	—	—	—	0	0	
1	0,15	2	n_{Na_2O}	1,7	2,4	3,7	4,3	4,7	0,1 N HNO_3
			$n_{Al_2O_3}$	—	—	—	0,014	0,016	
			n_{SiO_2}	—	—	—	0,010	0,014	
			β	—	—	—	0,02	0,02	
			α	—	—	—	0,001	0,002	
1	0,30	2	n_{Na_2O}	4,4	8,4	12	14	14	0,1 N H_2SO_4
			$n_{Al_2O_3}$	1,5	2,3	3,1	3,6	3,7	
			n_{SiO_2}	0,5	0,8	1,2	1,4	1,6	
			β	1,1	0,90	0,83	0,86	0,91	
			α	0,056	0,047	0,048	0,050	0,051	
1	0,40	2	n_{Na_2O}	29	58	108	145	174	0,1 N H_2SO_4
			$n_{Al_2O_3}$	12	24	43	55	68	
			n_{SiO_2}	29	59	121	140	176	
			β	1,03	1,03	1,0	0,95	0,99	
			α	0,50	0,51	0,54	0,48	0,51	
1	0,40	2	n_{Na_2O}	13	26	55	87	119	0,1 N HNO_3
			$n_{Al_2O_3}$	5,0	9,6	22	32	44	
			n_{SiO_2}	20	32	57	83	95	
			β	0,96	0,92	1,0	0,92	0,97	
			α	0,77	0,61	0,52	0,48	0,40	
1	0,50	2	n_{Na_2O}	36	81	146	175	201	0,1 N H_2SO_4
			$n_{Al_2O_3}$	18	37	69	82	87	
			n_{SiO_2}	76	152	275	335	369	
			β	1	0,91	0,95	0,93	0,87	
			α	0,05	0,94	0,94	0,96	0,92	
1	0,50	2	n_{Na_2O}	9,8	22	46	75	92	0,1 N HNO_3
			$n_{Al_2O_3}$	5,1	10	23	33	45	
			n_{SiO_2}	21	43	88	135	186	
			β	1,04	0,93	1,0	0,90	0,98	
			α	1,06	0,97	0,96	0,90	1,01	
1	1	2	n_{Na_2O}	16	37	76	120	153	0,1 N H_2SO_4
			$n_{Al_2O_3}$	14	25	66	106	144	
			n_{SiO_2}	29	65	148	217	278	
			β	0,83	0,70	0,86	0,81	0,94	
			α	0,90	0,87	0,98	0,90	0,91	
1	0	2	n_{Na_2O}	26	52	74	94	119	0,1 N H_2SO_4
			n_{SiO_2}	0,05	0,04	0,14	0,23	0,60	
			α	0,001	0,0004	0,0010	0,0010	0,003	

действии менее концентрированных кислот), затем эти количества со временем уменьшались. Добавка 0,5 мол. Al_2O_3 к бисиликату натрия приводит к дальнейшему возрастанию перехода в раствор всех компонентов, причем соотношение в растворе Al_2O_3 и SiO_2 практически равно их соотношению в исходном стекле. Происходит как бы процесс растворения стекла состава $Na_2O\cdot 0,5\ Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ в 1 N соляной кислоте, как это и было в случае воздействия 0,1 N раствора этой же кислоты. Однако с течением

времени, как видно из данных табл. 2, α и β уменьшаются. Это обстоятельство, повидимому, можно объяснить вторичным явлением частичной коагуляции на поверхности стекла накопившейся в растворе кремневой кислоты, концентрация которой в условиях проведенного опыта достигала 0,01 г/мл. Скоагулировавшая кремневая кислота могла адсорбировать ионы алюминия. Последующее увеличение содержания Al_2O_3 в составе алюмосиликата натрия до 1 моля вызывает снижение абсолютных количеств переходящих в раствор компонентов, хотя характер разрушения остается по существу таким же, как и в случае состава с добавкой 0,5 мол. Al_2O_3.

Взаимодействие алюмосиликатов натрия с растворами серной и азотной кислот

В табл. 3 приводятся результаты по определению разрушаемости алюмосиликатов натрия в 0,1 *N* растворах серной и азотной кислот. Как видно из представленных данных для трех исследованных алюмосиликатов, количества переходящих в раствор компонентов при взаимодействии их с 0,1 *N* раствором азотной кислоты приблизительно такие же, как и при воздействии соляной кислоты той же концентрации. Действие же 0,1*N* раствора серной кислоты на все исследованные алюмосиликаты является значительно более эффективным, чем в случае соляной и азотной кислот, хотя характер разрушения сохраняется одинаковым во всем интервале изученных составов. Разрушение алюмокремнекислородного скелета происходит также в направлении преимущественного вымывания ионов алюминия. Так же возрастают относительные количества переходящих в раствор SiO_2 по мере увеличения в составе исследованных стекол содержания Al_2O_3. Для состава $Na_2O \cdot 0{,}5\ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ наблюдается переход в раствор Al_2O_3 и SiO_2 в тех же соотношениях, в каких они находились в исходном стекле, что имело место и в случае кислот соляной и азотной. Наблюдается уменьшение разрушаемости алюмосиликатов натрия в 0,1 *N* растворе серной кислоты при переходе от состава с содержанием 0,5 мол. Al_2O_3 к составу с добавкой 1 моля Al_2O_3. В отличие от действия 0,1 *N* соляной кислоты, при воздействии 0,1 *N* раствора серной кислоты увеличивается количество переходящей в раствор Na_2O при переходе от состава с добавкой 0,15 мол. Al_2O_3 к составу, содержащему 0,30 мол. Al_2O_3. В этом отношении 0,1 *N* серная кислота занимает промежуточное положение между 0,1 и 1 *N* растворами соляной кислоты.

Состояние перешедшей в раствор кремневой кислоты

При определении перешедшей в раствор из исследованных стекол кремневой кислоты колориметрическим методом по желтому кремнемолибденовому комплексу мы применяли во всех случаях предварительное «оживление» SiO_2 при кипячении с 1 *N* раствором едкого натра, так как кремневая кислота в кислых растворах имеет склонность к полимеризации. Полимеризованная же в значительной степени кремневая кислота, как известно, колориметрически не определяется [5]. Одновременно в ряде опытов мы вели параллельные определения SiO_2 и без предварительного оживления. Это давало возможность установить, какое количество кремневой кислоты в данный момент находится в пробе в молекулярно-дисперсном состоянии, что способствовало выяснению характера взаимодействия алюмосиликатов натрия с растворами кислот.

В табл. 4 приводятся данные по определению содержания молекулярно-дисперсной кремневой кислоты в отдельных пробах. Как видно из этих данных, количества молекулярно-дисперсной кремневой кислоты в растворе колебались в наших опытах от 35 до 98% от общего содержания ее. Самый факт наличия в растворе колориметрически определяемой кремневой кислоты свидетельствует о том, что кремневая кислота переходит в раствор близко к молекулярно-дисперсному состоянию.

Таблица 4

Количество молекулярно-дисперсной кремневой кислоты в пробах в %

Молярное отношение			Применявшаяся кислота	Время воздействия в час.	Концентрация SiO_2 в г/мл $\cdot 10^{-4}$	Количество молекулярно-дисперсной кремневой кислоты в % от общего содержания ее в растворе
Na_2O	Al_2O_3	SiO_2				
1	0,3	2	1 *N* HCl	6	0,62	98
1	0,3	2	1 *N* HCl	8	0,58	95
1	0,4	2	0,01 *N* HCl	8	1,2	94
1	0,5	2	То же	6	2,4	72
1	0,5	2	» »	8	2,2	76
1	0	1,7	0,1 *N* HCl	3	2,6	52
1	0	1,7	То же	4	6,3	47
1	0,5	2	» »	6	8,1	66
1	0,5	2	» »	8	11,4	66
1	0,4	2	1 *N* HCl	6	19	53
1	0,5	2	0,1 *N* H_2SO_4	6	20	78
1	0,5	2	0,1 *N* H_2SO_4	8	22,0	73
1	0,4	2	1 *N* HCl	8	25,5	35

В дальнейшем, в зависимости от концентрации кремневой кислоты в растворе, от характера и концентрации взаимодействующей со стеклом кислоты, от времени воздействия, полимеризация кремневой кислоты протекает с различной скоростью.

Интересным представляется тот факт, что при применении 0,1 *N* серной кислоты содержание молекулярно-дисперсной кремневой кислоты в растворе выше, чем при воздействии 0,1 *N* соляной кислоты, несмотря на то, что в первом случае общая концентрация SiO_2 в два раза больше (см. табл. 4). Это можно объяснить меньшей активностью серной кислоты, вследствие чего полимеризация кремневой кислоты протекает медленнее.

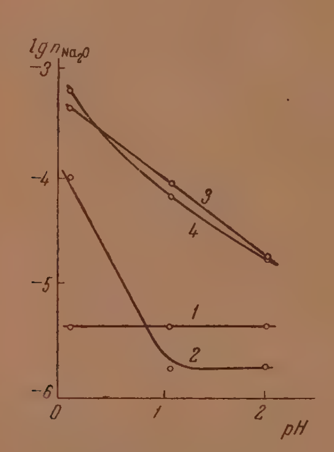
Обсуждение результатов

Концентрация водородных ионов воздействующей среды является одним из основных факторов, влияющих на скорость разрушения алюмосиликатов натрия. Однако ряд других факторов, возникающих в процессе взаимодействия, может завуалировать влияние изменения концентрации водородных ионов. Сюда относятся: наличие остаточного слоя на поверхности стекол, регулирующего диффузию ионов, степень диссоциации образующихся в растворе солей и др.

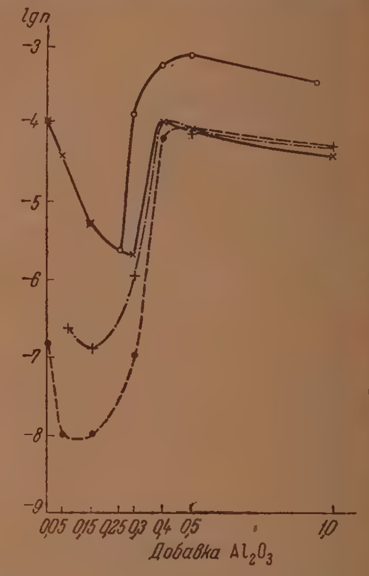
На фиг. 1 представлена логарифмическая зависимость от pH применявшихся растворов соляной кислоты выщелачивающихся количеств Na_2O из стекол. Из фиг. 1 видно, что с увеличением концентрации водородных ионов возрастает разрушаемость алюмосиликатных стекол, содержащих относительно большие количества Al_2O_3, скелет которых, вследствие деполимеризации в нем кремнезема, непрочен по отношению к растворам кислот. И на поверхности таких алюмосиликатов, как мы видели, либо совсем не образуется поверхностного остаточного слоя, либо этот слой представляет собой разрыхленный слабо связанный гидратированный кремнезем. В таких случаях разрушаемость будет в основном определяться концентрацией водородных ионов при применении одной и той же кислоты разной концентрации.

В случае алюмосиликатов, содержащих добавку к бисиликату до 0,3 мол. Al_2O_3, изменение концентрации водородных ионов в кислой области практически не меняет скорости разрушения их. То же наблюдается и для силикатов натрия [4]. Такое явление можно объяснить следующим образом аналогично тому, как это было представлено для силикатов [6]. Вслед-

ствие образования на поверхности таких алюмосиликатов защитного остаточного алюмокремнеземистого слоя — пленки при взаимодействии с растворами соляной кислоты превалирующим фактором становится диффузия обменивающихся ионов через этот слой. Скорость же диффузии ионов натрия определяется разностью их концентраций в этом слое. При применении кислот в пределах вышеуказанных pH концентрация ионов натрия в остаточном слое на границе с раствором близка к нулю. Поэтому разность концентраций ионов натрия в поверхностной пленке имеет наибольшее значение и практически не зависит от концентрации водородных ионов.



Фиг. 1. Зависимость выщелачивания Na_2O от pH воздействующего раствора соляной кислоты: 1 — стекло состава $Na_2O \cdot 0{,}15Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 2 — стекло состава $Na_2O \cdot 0{,}30Al_2O_2 \cdot 2SiO_2$; 3 — стекло состава $Na_2O \cdot 0{,}40Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 4 — стекло состава $Na_2O \cdot 0{,}50Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$



Фиг. 2 Зависимость разрушаемости в кислотах различной концентрации алюмосиликатов натрия от содержания в них Al_2O_3: ○ — $\lg n_{Na_2O}$, 1*N* HCl; × — $\lg n_{Na_2O}$, 0,1*N* HCl; + — $\lg \frac{n_{Al_2O_3}}{k}$, 0,1 *N*HCl; • — $\lg \frac{n_{SiO_2}}{2}$, 0,1*N* HCl

На фиг. 2 выражена зависимость логарифма количеств, переходящих в раствор компонентов стекла от добавок Al_2O_3 в состав бисиликата натрия, при взаимодействии этих стекол с 0,1 и 1 *N* растворами соляной кислоты. Как видно из фиг. 2, увеличение концентрации соляной кислоты в указанных пределах сдвигает максимум устойчивости в область алюмосиликатов с меньшим содержанием Al_2O_3. Это свидетельствует об отсутствии связи разрушаемости с положением особых точек на исследованном участке диаграммы состояния системы Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2.

Кривые фиг. 2 иллюстрируют характер разрушения стеклообразных алюмосиликатов натрия. Для стекол с добавкой Al_2O_3 к бисиликату до 0,15 мол. разрушение характеризуется в основном процессом выщелачивания Na_2O. По мере увеличения содержания Al_2O_3 уменьшается прочность алюмокремнеземистого скелета, из которого вымываются, в первую очередь, ионы алюминия. Кривые выщелачивания Na_2O и Al_2O_3 практически совпадают. Переход в раствор SiO_2 из алюмосиликатных стекол отстает от перехода других компонентов вплоть до состава с содержанием 0,5 мол. Al_2O_3.

Кремневая кислота способна переходить в раствор при воздействии кислот на исследованные алюмосиликаты натрия либо в ионной форме,

либо в состоянии, близком к молекулярно-дисперсному. Об этом свидетельствует, как указывалось выше, наличие в кислотных вытяжках кремневой кислоты, определяющейся непосредственно колориметрическим методом. Переход в раствор кремневой кислоты в виде ионов или в высокодисперсном состоянии наблюдал также Крюгер [7], изучая методом электродиализа взаимодействие природного лейцита с кислотами.

При сопоставлении разрушаемости исследованных алюмосиликатов в различных кислотах видно, что 0,1 N серная кислота действует более эффективно, нежели соляная и азотная той же концентрации. Можно полагать, что причиной этому является различная степень диссоциации соответствующих солей, образующихся в растворе в результате обмена ионов натрия и алюминия стекла на ионы водорода раствора.

С одной стороны, такие кислоты, как соляная и азотная, обладают бо́льшим средним коэффициентом активности, нежели серная той же концентрации. Учитывая вышесказанное о влиянии концентрации водородных ионов, можно было бы ожидать большей скорости разрушения алюмосиликатов в растворах первых кислот. Однако, как известно, при переходе от однозарядных к многозарядным ионам резко уменьшается степень диссоциации образуемых ими электролитов [8]. Следовательно, образующийся в растворе сульфат натрия, а в особенности сернокислый алюминий, будут гораздо менее диссоциированы, нежели соответствующие хлориды и нитраты. И эта разница будет значительнее, чем разница в степени электролитической диссоциации соляной и серной кислот. Концентрация ионов натрия и алюминия в растворе резко снизится в случае воздействия серной кислоты по сравнению с соляной и азотной, вследствие чего ускорится выщелачивание ионов натрия и алюминия из стекла.

Таким образом, как следует из всего изложенного, ряд факторов обуславливает скорость разрушения стеклообразных алюмосиликатов натрия в растворах кислот. Важнейшими из них является концентрация водородных ионов воздействующего раствора, состояние алюмокремнекислородного остаточного поверхностного слоя и степень диссоциации образующихся в растворе электролитов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие с растворами соляной, азотной и серной кислот стеклообразных алюмосиликатов натрия, по составу соответствующих бисиликату с добавками 0,15—1 мол. Al_2O_3.

2. С увеличением концентрации водородных ионов при применении одной и той же кислоты возрастает разрушаемость тех алюмосиликатных стекол, скелет которых, вследствие деполимеризации в нем кремнезема, непрочен по отношению к растворам кислот.

3. Стеклообразные алюмосиликаты натрия разрушаются в 0,1 N растворе серной кислоты с большей скоростью, чем в соляной и азотной кислотах той же концентрации. Подобное явление может быть объяснено меньшей степенью электролитической диссоциации по сравнению с соответствующими хлоридами и нитратами образующихся в растворе сульфатов натрия и алюминия.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аппен, ЖПХ 26, № 1, 9 (1953).
2. В. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Изд. Львовского гос. ун-та 23 (1949).
3. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 244.
4. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 597.
5. М. М. Пирютко и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 607.
6. Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 236.
7. Krüger, Chemie der Erde 12, 2 (1939).
8. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1953, стр. 179.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

Ю. А. ШМИДТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДОЙ

В предыдущих сообщениях нами описано взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с водными растворами [1,2], а также взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия с растворами кислот [3, 4]. В настоящей статье описывается взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия с водой.

Литература, посвященная этому вопросу, весьма немногочисленна. Димблеби и Тернер [5] изучили 6 натровоалюмосиликатных стекол, полученных путем последовательной замены в исходном стекле состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$ до 0,3 моля Na_2O на окись алюминия (через каждые 0,05 моля). Они определяли потерю в весе порошков стекол после кипячения их в воде. В работе Энса [6] в качестве исходного вещества служило стекло состава Na_2O 18%, SiO_2 82%, в котором часть кремнезема замещалась (в весовых процентах) на окись алюминия. После нагревания порошка стекла в воде при 100° в растворе определялось содержание Na_2O, Al_2O_3 и SiO_2. Произведенный нами пересчет данных Энса показывает, что выщелоченный поверхностный слой стекла несколько обогащен окисью алюминия по сравнению с исходным стеклом. В работах [5, 6] показано также, что с увеличением содержания окиси алюминия химическая устойчивость стекол сильно возрастает, причем относительно более эффективными оказываются первые, небольшие ее добавки. Изучая разрушение водными растворами полевых шпатов, Корренс [7] показал, что в кислой и щелочной средах выщелоченный слой содержит меньше окиси алюминия, а в нейтральной — больше, чем исходный минерал. Автор связывает это с амфотерностью окиси алюминия, обладающей в нейтральной области минимальной растворимостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучено взаимодействие с водой двенадцати стеклообразных алюмосиликатов натрия, полученных путем добавки различных количеств окиси алюминия к изученным ранее силикатам натрия (см. табл. 1). Положение на диаграмме состояния силикатов и алюмосиликатов натрия, исследованных в настоящей работе, а также в работах, упоминавшихся выше [5, 6], изображено на фиг. 1. Химический анализ исследованных стекол ряда бисиликата натрия приводился нами ранее [3].

Опыты проводились при температуре 40° по описанной ранее методике [1, 3], т. е. путем определения количества компонентов стекла, перешедших в раствор за определенное время взаимодействия образца с водой. В случае алюмосиликата состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ количества переходящих в раствор компонентов были настолько малы, что это заставило нас прибегнуть к порошковому методу. Применялся порошок стекла с размером зерен 110—140 μ, тщательно отмытый от пыли спиртом и высушенный при 110°. Поверхность применявшейся навески (0,8 г) составляла по расчету ~160 см². Для характеристики процесса взаимодействия нами, как и ранее, применяются величины n_{Na_2O}, $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2}, представляющие собой

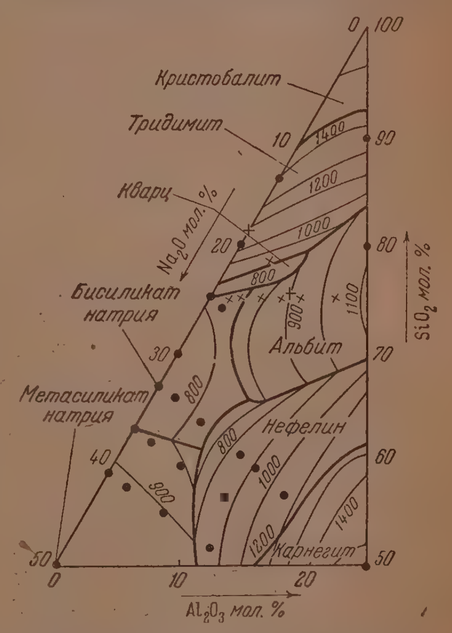
Таблица 1

Состав изученных алюмосиликатов натрия

Исходный силикат	Алюмосиликаты				
молярное отношение $Na_2O : SiO_2$	молярное отношение $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2$				
1 : 1,4	1 : 0,05 : 1,4	1 : 0,15 : 1,4	1 : 0,3 : 1,4	—	—
1 : 1,7	1 : 0,05 : 1,7	1 : 0,15 : 1,7	1 : 0,3 : 1,7	—	—
1 : 2	1 : 0,05 : 2	1 : 0,15 : 2	1 : 0,3 : 2	1 : 0,5 : 2	1 : 1 : 2
1 : 3	1 : 0,05 : 3	—	—	—	—

количество соответствующих окислов, перешедшее из стекла в раствор с 1 см² поверхности стекла, а также величины α и β, выражающие долю Al_2O_3 и SiO_2, перешедшую в раствор из поверхностного слоя стекла, вступившего во взаимодействие с раствором.

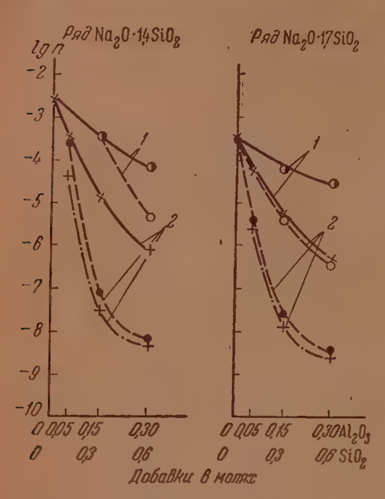
Ввиду того что закономерности, наблюдаемые в изученных рядах алюмосиликатов, аналогичны, мы в дальнейшем будем останавливаться преимущественно на ряде бисиликата натрия, который изучен нами вплоть до добавки одного моля окиси алюминия. Результаты исследования взаимодействия с водой некоторых стекол этого ряда по времени приведены в табл. 2. На фиг. 2 и 3 сопоставлены количества компонентов, перешедшие в раствор за 6 час. взаимодействия с водой исследованных нами стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия. При этом на основании литературных данных [8, 9] мы предполагаем, что алюминий входит в состав изучавшихся стекол в четверной координации, как аналог кремния, и, следовательно, одному молю кремнезема в структуре стекла приблизительно эквивалентно 0,5 моля окиси алюминия.



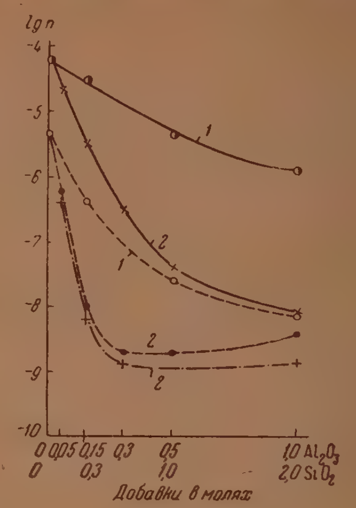
Фиг. 1. Положение изученных составов на диаграмме состояния системы Na_2O—Al_2O_3—SiO_2: · — составы, изученные в настоящей работе; × — изучение Димблеби Тернером; + — изучение Энсом

Из приведенных данных видно, что при добавлении окиси алюминия к бисиликату натрия наблюдается непрерывное уменьшение переходящих в раствор количеств Na_2O, относительно более сильное при небольших ее добавках. Вплоть до добавки 0,15 моля Al_2O_3 значения $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2} уменьшаются гораздо быстрее, чем величина n_{Na_2O}. С дальнейшим увеличением добавок окиси алюминия (добавки 0,3 и 0,5 мол.) уменьшение величин $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2} становится менее заметным, а затем и вовсе прекращается. При переходе к составу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ эти значения заметно возрастают. Следствием описанного изменения $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2} является то, что значения величин α и β, которые вначале (до добавки 0,15 моля Al_2O_3) уменьшались, в дальнейшем начинают снова возрастать, достигая для состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ довольно больших значений ($\alpha = 0{,}42$; $\beta = 0{,}17$).

Сопоставление данных, полученных для алюмосиликатов с одинаковой (в молях) добавкой окиси алюминия, показывает, что с ростом содержания в них кремнезема количество переходящих в раствор компонентов непрерывно убывает, аналогично тому, как это имело место в ряду силикатов



Фиг. 2. Сопоставление количеств компонентов, перешедших в раствор за 6 час. взаимодействия с водой стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия (*1* — силикаты; *2* — алюмосиликаты): ——— $\lg n_{Na_2O}$; — · — $\lg \frac{n_{Al_2O_3}}{k}$; — — — $\lg \frac{n_{SiO_2}}{m}$ (*k* и *m* — содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе стекла, выраженном в виде $Na_2O \cdot k\,Al_2O_3 \cdot m\,SiO_2$)



Фиг. 3. Сопоставление количеств компонентов, перешедших в раствор за 6 час. взаимодействия с водой стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия (ряд бисиликата натрия — *1* — силикаты; *2* — алюмосиликаты): ——— $\lg n_{Na_2O}$; — · — $\lg \frac{n_{Al_2O_3}}{k}$; — — — $\lg \frac{n_{SiO_2}}{m}$

натрия. Следует, далее, отметить, что величина β во всех случаях оказывается меньше величины α, что свидетельствует об обогащении поверхностной пленки окисью алюминия.

Обсуждение результатов

Как уже указывалось нами ранее [3,4], с увеличением добавки окиси алюминия к силикатам натрия увеличивается общее число связей Si—O—Si и Si—O—Al, т. е., иначе говоря, степень полимеризации алюмокремнекислородного каркаса стекла. Число же связей Si — O—Si, т. е. степень полимеризации кремнекислородной части каркаса при этом, напротив, уменьшается. Вследствие изложенного влияние окиси алюминия на взаимодействие стекол с водными растворами имеет двойственный характер.

С одной стороны, увеличение степени полимеризации алюмокремнекислородного каркаса стекла вызывает упрочение всех связей в нем, так же как это имело место при увеличении содержания кремнезема в стеклообразных силикатах натрия [1]. Вследствие изложенного переходящие в раствор количества Na_2O, а при небольших добавках окиси алюминия также Al_2O_3 и SiO_2, резко уменьшаются. Влияние окиси алюминия оказывается при этом гораздо сильнее, чем эквивалентных количеств кремнезема. Следует, далее, обратить внимание на то, что добавление к би-

Таблица 2

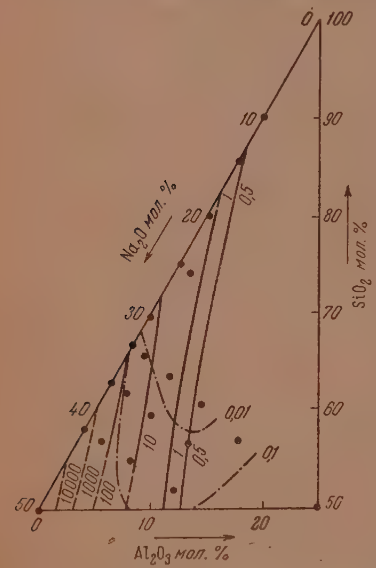
Взаимодействие некоторых алюмосиликатов ряда бисиликата натрия с водой

Состав стекла	Показатели	Время в часах				
		1	2	4	6	8
$Na_2O \cdot 2\,SiO_2$	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	18	30	47	62	76
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	3,2	4,2	5,8	9,3	13
		0,09	0,07	0,06	0,08	0,09
$Na_2O \cdot 0{,}05\,Al_2O_3 \cdot$ $\cdot\,2\,SiO_2$	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	8,0	11	17	22	25
	$n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$	0,003	0,005	0,012	0,020	0,024
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	0,22	0,34	0,64	1,2	1,4
	α	0,014	0,015	0,019	0,027	0,028
	β	0,008	0,009	0,014	0,018	0,019
$Na_2O \cdot 0{,}15\,Al_2O_3 \cdot$ $\cdot\,2\,SiO_2$	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	1,5	2,0	2,7	3,3	3,8
	$n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	0,001	—
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	0,022	—
	α	—	—	—	0,003	—
	β	—	—	—	0,002	—
$Na_2O \cdot 0{,}3\,Al_2O_3 \cdot$ $\cdot\,2\,SiO_2$	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	0,18	0,22	0,26	0,31	0,34
	$n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	0,0004	—
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	—	—	0,004	—
	α	—	—	—	0,006	—
	β	—	—	—	0,004	—

силикату натрия всего 0,05 мол. Al_2O_3 уменьшает значения n_{Na_2O} в 2,8 раза, а n_{SiO_2} в 7,8 раз (сравниваются значения указанных величин за 6 час. взаимодействия). Дальнейшее увеличение содержания окиси алюминия до 0,15 мол. уменьшает эти величины (по сравнению с бисиликатом) соответственно в 19 и 420 раз. В то же время легко подсчитать, что в случае добавки 0,05 мол. Al_2O_3 непосредственно с тетраэдрами AlO_4 связано всего 5% общего числа ионов натрия и 10% тетраэдров SiO_4, а в случае добавки 0,15 мол. Al_2O_3 соответственно 15 и 60%. Приведенные данные указывают на то, что влияние алюминия распространяется не только на те ионы натрия и тетраэдры SiO_4, которые непосредственно связаны с тетраэдрами AlO_4, а охватывает всю структуру стекла. Некоторая деполимеризация кремнекислородной части каркаса при небольших добавках окиси алюминия заметно не проявляется, так как тетраэдры AlO_4 окружены большим числом тетраэдров SiO_4 и защищены, таким образом, от действия раствора.

При увеличении содержания окиси алюминия в ряду бисиликата натрия до 0,3 молей и более число связей Si—O—Al оказывается уже больше, чем число связей Si—O—Si, причем тетраэдры AlO_4 становятся все более доступными действию раствора. Поэтому, как было показано в предыдущих сообщениях [3, 4], деполимеризация кремнекислородной части каркаса выше указанного предела приводит к тому, что при действии растворов кислот, извлекающих из остаточной пленки ионы алюминия, происходит сначала разрыхление этой пленки, а затем и полное ее разрушение.

При взаимодействии стекол с водой переход ионов алюминия в раствор затруднен тем обстоятельством, что окись алюминия в нейтральных и слабощелочных растворах почти нерастворима, вследствие чего не происходит интенсивного разрушения пленки. Однако при увеличении содержания окиси алюминия в ряду бисиликата натрия больше 0,3—0,5 мол. наблюдается все же некоторое увеличение переходящих в раствор количеств Al_2O_3 и SiO_2. С увеличением содержания кремнезема в составе стеклообразных алюмосиликатов натрия увеличивается степень полимеризации как всего алюмокремнекислородного каркаса, так и кремнекислородной его части, вследствие чего количество переходящих в раствор компонентов непрерывно уменьшается.



Фиг. 4. Зависимость количества перешедшей в раствор Na_2O (в г-мол/см^2·10^{-6}); и величины α от состава изученных стекол: ——— n_{Na_2O}; — · — α

Как указывалось выше, во всех опытах наблюдается обогащение остаточной пленки окисью алюминия по сравнению с исходным стеклом. Можно поэтому предполагать, что при первичном процессе замены ионов натрия стекла ионами водорода из раствора, приводящим к образованию пленки, связи между тетраэдрами AlO_4 и SiO_4, входящими в единый алюмокремнекислородный каркас, не нарушаются. Обогащение же пленки окисью алюминия происходит, повидимому, за счет обратной адсорбции тех ионов алюминия, которые перешли в раствор из полностью разрушившейся в ходе опыта части пленки. Зная состав полученного раствора, можно ориентировочно подсчитать как общее содержание алюминия в пленке, так и раздельно содержание алюминия, входящего в алюмокремнекислородный каркас пленки и адсорбированного ею. Подсчеты показывают, что с повышением устойчивости алюмосиликатов как абсолютное, так и относительное содержание в пленке адсорбированного алюминия резко сокращается, составляя всего 0,2—0,5% от общего его содержания. Это позволяет предполагать, что основное влияние на прочность остаточной пленки оказывают, повидимому, ионы алюминия, входящие в ее алюмокремнекислородный каркас. Небольшое же количество адсорбированных ионов алюминия, удерживаемых в пленке сравнительно слабыми адсорбционными силами, вряд ли оказывает на ее прочность значительное влияние. Подтверждением этого являются также опыты в кислой среде [3, 4] при небольших добавках окиси алюминия, вызывающих упрочение пленки. Несмотря на то что в кислой среде происходит уменьшение содержания алюминия в пленке, вследствие чего, повидимому, очень незначительна его обратная адсорбция, значения n_{Na_2O} оказываются близкими к полученным в опытах с водой. Небольшое различие в значениях n_{Na_2O}, все же имеющее место, может быть объяснено большей концентрацией ионов водорода в кислой среде [2], а не различием в прочности пленки.

На фиг. 4 для изученной области составов путем интерполяции построены линии, соответствующие равным количествам перешедшей в раствор Na_2O. Там же (сугубо ориентировочно) проведены линии, соответствующие значениям величины $\alpha=0,1$ и 0,01. Сравнение фиг. 1 и 4 показывает, что никакого соответствия между количеством переходящих в раствор компонентов и диаграммой состояния системы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. С увеличением содержания в алюмосиликатах натрия окиси алюминия происходит увеличение степени полимеризации алюмокремнекислородного каркаса стекла, что приводит к значительному уменьшению переходящих в раствор количеств Na_2O, а при небольших добавках окиси алюминия также и Al_2O_2 и SiO_2. Влияние окиси алюминия оказывается при этом гораздо сильнее, чем эквивалентных количеств кремнезема.

2. При увеличении содержания окиси алюминия выше определенного предела деполимеризация кремнекислородной части каркаса вызывает ослабление прочности остаточной пленки на поверхности стеклообразных алюмосиликатов натрия.

3. Увеличение содержания кремнезема непрерывно уменьшает количества переходящих в раствор компонентов.

4. Большая часть ионов алюминия в остаточной пленке входит в состав ее алюмокремнекислородного каркаса и оказывает поэтому главное влияние на ее прочность. Небольшая часть ионов алюминия удерживается, повидимому, пленкой в адсорбированном состоянии.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Доброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 597.
2. Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 236.
3. С. К. Доброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 244.
4. С. К. Доброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 770.
5. V. Dimbleby a. W. E. S. Turner, J. Soc. Gl. Techn. 10, 304 (1926).
6. J. Enss., Glastechn., Ber. 5, 10, 449 (1928); 5, 11, 509 (1928).
7. C. W. Correns, Naturwiss., 28, 24, 369 (1940).
8. H. V. Safford a. A. Silverman, J. Am. Chem. Soc., 30, 7, 203 (1947).
9. А. А. Аппен, ЖПХ 26, 1, 9 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. А. КАЗИЦЫНА, Н. К. КОЧЕТКОВ, М. И. РЫБИНСКАЯ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

Новый путь синтеза бензопирилиевых [1], флавилиевых [1] и нафтопирилиевых [1, 2] солей был осуществлен тремя из нас. Эти вещества, полученные по схеме

$$\text{OH (фенол)} + RCOCH = CHCl \xrightarrow[CH_3COOH]{FeCl_3HCl} \text{R, O} + FeCl_4'$$

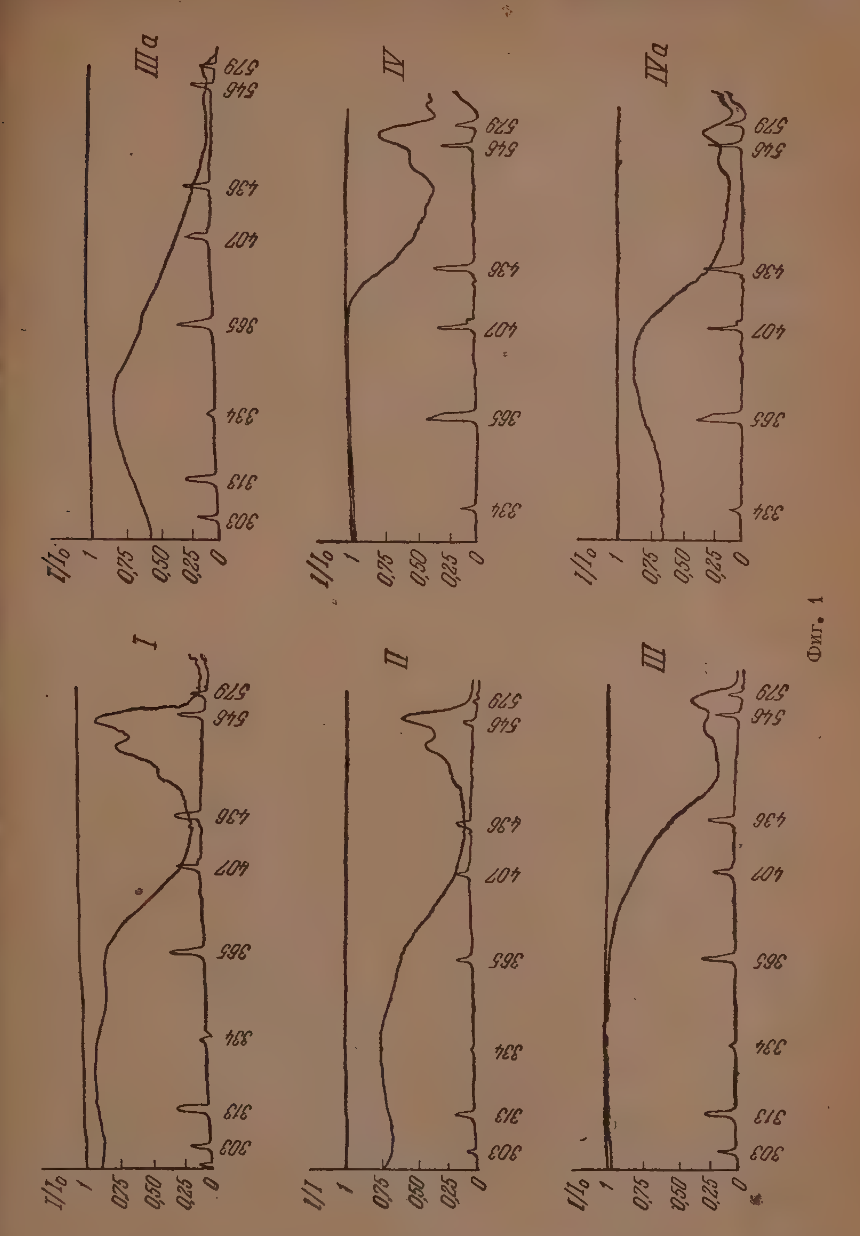
$$\text{OH (нафтол)} + RCOCH = CHCl \xrightarrow[CH_3COOH]{FeCl_3HCl} \text{R, O}^{+}FeCl_4'$$

в виде оксониевых солей с анионом $FeCl_4$, представляют собой интенсивно окрашенные кристаллические порошки, растворимые в ледяной уксусной кислоте. Одно из этих веществ, хлорид 7-окси-4-метоксифлавилия имеет катион, являющийся метильным производным найденного в растении Genseneria cardinalis антоцианидина гесперидина.

В литературе имеется довольно мало сведений о спектрах поглощения пирилиевых солей. Вицингер снимал спектры поглощения различных дистирилпирилиевых солей [3] и некоторых флавилиевых [4], но указал лишь длины волн максимумов поглощения. Мы использовали большие возможности нового спектрофотометра, сконструированного Диановым — Клоковым в лаборатории И. В. Обреимова (Институт органической химии АН СССР) и сняли спектры поглощения следующих пирилиевых солей: бензопирилиевых — феррихлориды 2-метилбензопирилия (I), 2,6-диметилбензопирилия (II), 6-окси-2-метилбензопирилия (III) и 7-окси-2-метилбензопирилия (IV): (флавилиевых — феррихлориды флавилия (V), 2-метилфлавилия (VI), 4',6-диметилфлавилия (VII), 4'-бром-6-метилфлавилия (VIII), 6-оксифлавилия (IX), 4'-бром-6-оксифлавилия (X), 4'-бром-7-оксифлавилия (XII), 7-окси-4'-метоксифлавилия (XIII)); нафтопирилиевых солей — феррихлориды 2-метилнафтопирилия (XIV), 2-пропилнафтопирилия (XV), 2-изопропилнафтопирилия (XVI), 2-изобутилнафтопирилия (XVII), 2-амилнафтопирилия (XVIII), 2-фенилнафтопирилия(XIX), 2-*p*-толилнафтопирилия (XX), 2-*p*-бромфенилнафтопирилия (XXI), 2-*p*-метоксифенилнафтопирилия (XXII) и перхлората 2-метилнафтопирилия (XXIII).

Спектры пирилиевых солей в уксусной кислоте снимались в области от 587 до 334 mμ при концентрации растворов 10^{-4}; полученные на осциллографе кривые спектров поглощения (отношение I/I_0) непосредственно

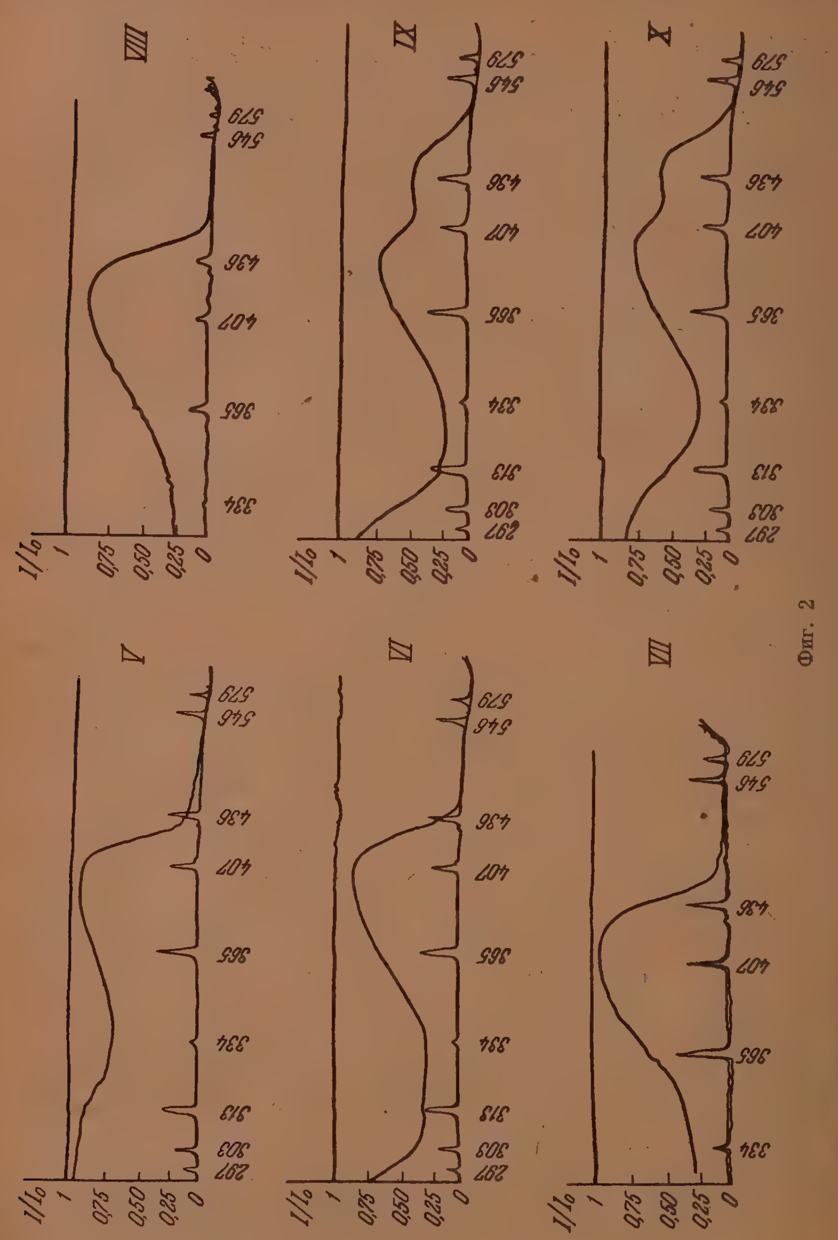
фотографировались на пластинку. В дальнейшем мы намереваемся снять кривые поглощения указанных соединений в ультрафиолетовой области.



Фиг. 1

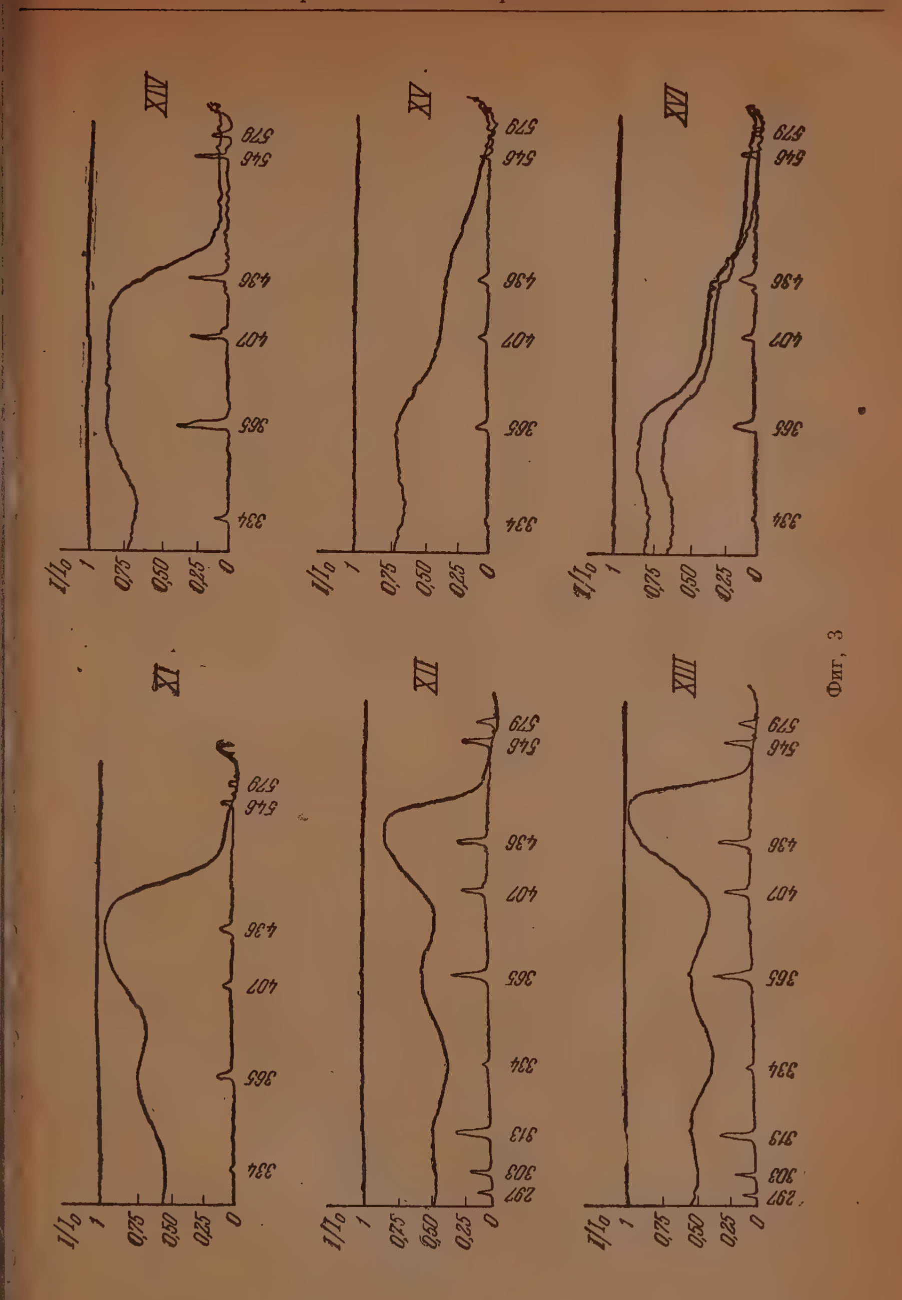
Для выяснения того, что вносит в получаемый спектр поглощения анион, мы сняли спектр хлорного железа в растворе уксусной и соляной кислот. Оказалось, что заметное поглощение аниона $FeCl'_4$ начинается при концентрации 10^{-2} и, очевидно, его поглощение не может вызвать серьезного изменения в спектрах солей, так как мы проводили исследование спектров поглощения указанных пирилиевых солей при концентрации 10^{-4}. Для проверки влияния различных анионов на характер поглощения мы сня-

ли спектры поглощения феррихлорида и перхлората 2-метилнафтопирилия. Из фотографий (XXIII и XIV) видно, что спектр соли существенно не меняется при смене аниона. Следовательно, можно считать, что спектры поглощения исследуемых соединений обязаны органической части молекулы.



Фиг. 2

Спектры исследованных пирилиевых солей резко различаются в зависимости от строения; по характеру спектров поглощения все исследованные вещества делятся на три группы: бензопирилиевые, флавилиевые и нафтопирилиевые соли.



Фиг. 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензоперилиевые соли

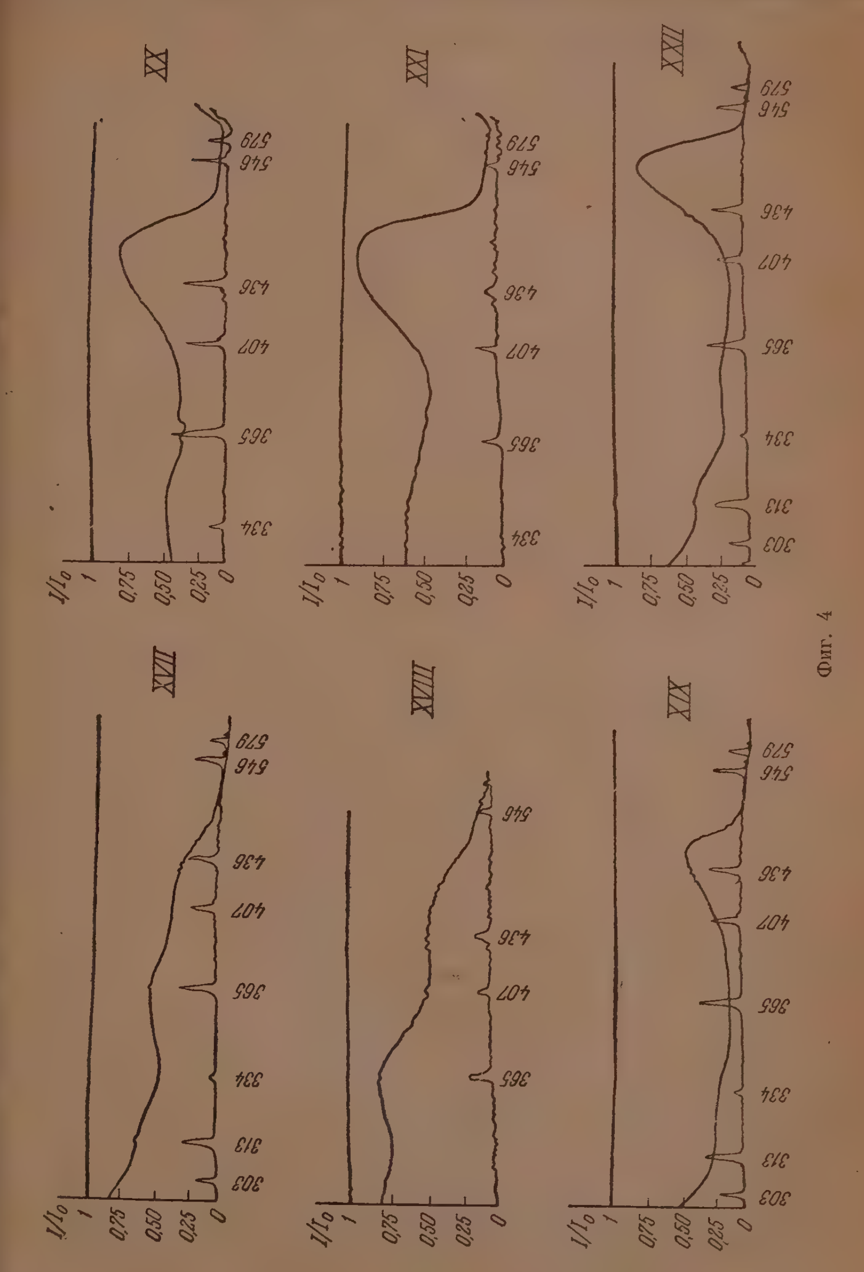
Свойства бензопирилиевых солей приведены в табл. 1.

Спектр бензопирилиевых солей в области 579—334 mμ показывает характерную полосу поглощения в области 570—500 mμ, имеющую колебательную структуру; эта полоса, очевидно, может служить для

Таблица 1

Вещество	Формула	Мол. вес	Цвет и вид	Т. пл. в °С	Концентрация	Толщина слоя в мм	λ_{max} в мμ	ε_{max}	Спектр поглощения
1. Феррихлорид 2-метилбензопирилия	2-CH_3-бензопирилий, O + $FeCl'_4$	342,8	Брусничнокрасный	125—125,3	$2,419 \cdot 10^{-4}$	4	545 500 324	$8,78 \cdot 10^2$ $5,94 \cdot 10^2$ $9,09 \cdot 10^2$	I
2. Феррихлорид 2,6-диметилбензопирилия	CH_3—, —CH_3, O + $FeCl'_4$	356,8	Темнофиолетовые иголки	103—105	$1,157 \cdot 10^{-4}$	4	548 508 332	$6,37 \cdot 10^2$ $4,14 \cdot 10^2$ $9,55 \cdot 10^2$	II
3. Феррихлорид 6-окси-2-метилбензопирилия	HO—, —CH_3, O + $FeCl'_4$	358,8	Фиолетовые кубики	122—123	$9,42 \cdot 10^{-4}$	4 1	560 516 337	$0,611 \cdot 10^2$ $0,452 \cdot 10^2$ $7,76 \cdot 10^2$	III IIIa
4. Феррихлорид 7-окси-2-метилбензопирилия	HO—, —CH_3, O + $FeCl'_4$	410,9	Фиолетовые иголки	145	$3,682 \cdot 10^{-4}$	4 1	570 526 386	$4,27 \cdot 10^2$ $2,38 \cdot 10^2$ $2,17 \cdot 10^2$	IV IVa

идентификации бензопирилиевых солей. Замена водородов в положении 6 и 7 на алкильные и гидроксильную группы сдвигает полосу, не меняя ее характера, причем следует заметить, что группа CH_3 в положении 6 незначительно сдвигает полосу в сторону длинных волн и больший сдвиг



Фиг. 4

наблюдается для соединений с гидроксильными группами в положении 6 и 7, но, к нашему удивлению, изменения характера полосы не происходит ни при введении группы OH, ни при изменении ее положения. Характер последующего поглощения бензопирилиевых солей в значительной

Вещество	Формула	Мол. вес	Цвет и вид
Феррихлорид флавилия	O + $FeCl'_4$	404,9	Золотисто-желтые чешуйки
Феррихлорид 6-метилфлавилия	CH_3— ; O + $FeCl'_4$	418,9	Зеленовато-желтые иголки
Феррихлорид 4′,6-диметилфлавилия	CH_3— ; —CH_3 ; O + $FeCl'_4$	439,9	Желтые иголки
Феррихлорид 4′-бром-6-метилфлавилия	CH_3— ; —Br ; O + $FeCl'_4$	497,8	Желтые иголки
Феррихлорид 6-оксифлавилия	HO— ; O + $FeCl'_4$	420,9	Бурые чешуйки
Феррихлорид 4′-бром-6-оксифлавилия	HO— ; —Br ; O + $FeCl'_4$	499,8	Кирпично-бурые чешуйки
Феррихлорид 7-оксифлавилия	HO— ; O + $FeCl'_4$	420,9	Бурые чешуйки
Феррихлорид 4′-бром-7-оксифлавилия	HO— ; —Br ; O + $FeCl'_4$	499,9	Оранжевые иголки
Феррихлорид 7-окси-4-метоксифлавилия	HO— ; —OCH_3 ; O + $FeCl'_4$	451,9	Оранжевые иголки

Таблица 2

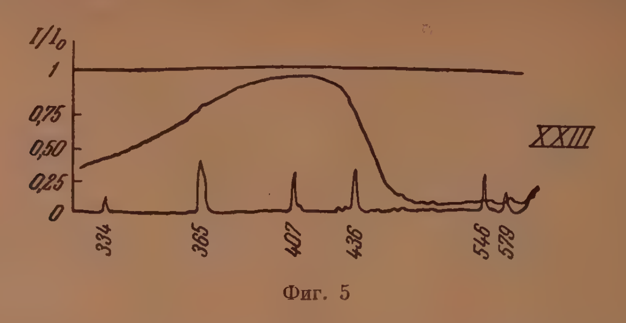
Т. пл. в °C	Концентрация	Толщина слоя в мм	λ_{max} в мμ	ε_{max}	Спектр поглощения
137—138	$0{,}972 \cdot 10^{-4}$	4	393	$3{,}43 \cdot 10^{3}$	V
170—171,5	$1{,}856 \cdot 10^{-4}$	4	400	$1{,}39 \cdot 10^{3}$	VI
199—200	$0{,}9374 \cdot 10^{-4}$	4	412	$2{,}56 \cdot 10^{3}$	VII
183	$1{,}695 \cdot 10^{-4}$	2	410	$3{,}68 \cdot 10^{3}$	VIII
158—159	$0{,}687 \cdot 10^{-4}$	4	434 357	$1{,}13 \cdot 10^{2}$ $2{,}11 \cdot 10^{3}$	IX
190—191,5	$1{,}038 \cdot 10^{-4}$	2	440 393	$1{,}87 \cdot 10^{3}$ $3{,}04 \cdot 10^{3}$	X
158—159	$4{,}088 \cdot 10^{-4}$	1	433 365	$3{,}26 \cdot 10^{3}$ $1{,}42 \cdot 10^{3}$	XI
169	$0{,}2519 \cdot 10^{-4}$	1	444 366 312	$3{,}25 \cdot 10^{4}$ $1{,}51 \cdot 10^{4}$ $1{,}27 \cdot 10^{4}$	XII
176—177	$4{,}23 \cdot 10^{-4}$	1	452 365 316	$3{,}86 \cdot 10^{3}$ $8{,}04 \cdot 10^{2}$ $8{,}04 \cdot 10^{2}$	XIII

Вещество	Формула	Мол. вес	Цвет и вид
Феррихлорид 2-метилнафтопирилия	—CH_3; O + $FeCl'_4$	392,9	Темнозеленые иголки
Феррихлорид 2-пропилнафтопирилия	—C_3H_7; O + $FeCl'_4$	420,9	Светлозеленые чешуйки
Феррихлорид 2-изопропилнафтопирилия	—iC_3O_7; O + $FeCl'_4$	420,9	Желтые иголки
Феррихлорид 2-изобутилнафтопирилия	—iC_4H_9; O + $FeCl'_4$	434,9	Желтые чешуйки
Феррихлорид 2-амилнафтопирилия	—C_5H_{11}; O + $FeCl'_4$	449,0	Краснобурые чешуйки
Феррихлорид 2-фенилнафтопирилия	O + $FeCl'_4$	454,9	Оранжевые иголки
Феррихлорид 4′-метил-2-фенилнафтопирилия	—CH_3; O + $FeCl'$	468,9	Светлооранжевые иголки
Феррихлорид 4′-бром-2-фенилнафтопирилия	—Br; O + $FeCl'_4$	533,88	Оранжевые иголки
Феррихлорид 4′-метокси-2-фенилнафтопирилия	—OCH_3; O + $FeCl'_4$	484,9	Красные иголки
Перхлорат 2-метилнафтопирилия	—CH_3; O + ClO'_4	294,7	Темнозеленые кристаллы

Таблица 3

Т. пл. в °C	Концентрация	Толщина слоя в мм	λ_{max} в мμ	ε_{max}	Спектр поглощения
152	$2,36 \cdot 10^{-4}$	4	366—407	$6,15 \cdot 10^{2}$	XIV
124	$0,309 \cdot 10^{-4}$	2	358	$8,58 \cdot 10^{3}$	XV
100,5 втор. 157	$4,12 \cdot 10^{-4}$	2	350	$9,95 \cdot 10^{2}$	XVI
183	$1,39 \cdot 10^{-4}$	4	363	$6,47 \cdot 10^{2}$	XVII
74	$1,72 \cdot 10^{-4}$	4	365	$1,06 \cdot 10^{3}$	XVIII
187,5—188	$0,268 \cdot 10^{-4}$	4	448	$2,80 \cdot 10^{3}$	XIX
166—168	$0,737 \cdot 10^{-4}$	4	457	$0,37 \cdot 10^{2}$	XX
216—217	$1,11 \cdot 10^{-4}$	4	458	$1,55 \cdot 10^{3}$	XXI
206—207	$0,387 \cdot 10^{-4}$	4	474	$4,97 \cdot 10^{2}$	XXII
180	$1,59 \cdot 10^{-5}$	1	407	$8,43 \cdot 10^{3}$	XXIII

степени, зависит от заместителей и их положения: для I, II и III имеютс две накладывающиеся полосы, которые сдвигаются в сторону длинны



Фиг. 5

волн при замещении водорода в положении 6 на метильную и гидроксилі ную группы, т. е. мы наблюдаем для третьей полосы для соединений II и III ту же закономерность, что и для первой полосы. При введени группы OH в положение 7 характер поглощения в области 436—334 m совершенно изменяется, что находится в полном соответствии с нашим исследованиями спектров поглощения флавилиевых солей.

Флавилиевые соли

Свойства флавилиевых солей приведены в табл. 2.

Спектр поглощения исследованных флавилиевых солей существенн зависит от характера и положения заместителей. Метильные группы в поло жении 6 и 4′ и бром в положении 4′ не меняют вида спектра и лишь незна чительно сдвигают его в сторону длинных волн; на сдвиг большее влияни оказывает заместитель в положении 4′. Совершенно другую форму кри вой поглощения имеет спектр при введении в молекулу гидроксильно группы, причем положение гидроксила также существенно влияет на ха рактер спектра: пирилиевые соли с гидроксильной группой в положени 6 имеют две полосы поглощения и интенсивность поглощения второ больше, чем первой; замещение водорода в положении 4′ феррихлорид 6-оксифлавилия приводит к обычному смещению спектра в красную сто рону без изменения характера; спектр поглощения феррихлорида 7-окси флавилия также имеет две полосы, но интенсивность первой значитель но больше интенсивности второй; замещение водородов в положении 4 на бром и метоксильную группу дает обычный сдвиг в красную сторон без изменения характера спектра.

Нафтопирилиевые соли

Свойства нафтопирилиевых солей приведены в табл. 3.

Нами были сняты спектры поглощения нафтопирилиевых солей с ал кильными и арильным заместителями в 2 положении. Характер погло щения существенным образом зависит от заместителя: соли с алкильным радикалами (кроме метила) имеют аналогичные спектры, максимумы кото рых сдвигаются в сторону длинных волн по мере увеличения радикала (мы измеряли максимум только второй ярко выраженной полосы); для соле с фенильными заместителями в положении 2 в видимой области имеетс одна ярко выраженная полоса поглощения, максимум которой зависи от заместителя в фенильном радикале и сдвигается в сторону длинных вол при замене водорода в пара-положении на метил, бром и метоксил

Исследованные спектры поглощения пирилиевых солей имеют стол характерную зависимость строения, что, очевидно, могут быть исполь

зованы для идентификации соответствующих соединений, а в отдельных случаях и для определения положения заместителя (оксифлавилиевые соединения).

Выражаем благодарность И. В. Обреимову за указания в работе и И. А. Палицыной за помощь в снятии спектров поглощения.

ВЫВОДЫ

1. Сняты спектры поглощения четырех бензопирилиевых, девяти флавилиевых и десяти нафтопирилиевых солей в области 579—334 mμ.

2. Выяснено, что по спектру поглощения в видимой области можно заключить о строении пирилиевой соли, а в некоторых случаях и о положении заместителя.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, ДАН **93**, 71 (1953).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 3, 479,
3. R. Wizinger, K. Wagner, Helv. chim. acta **34**, 2290 (1951).
4. R. Wizinger, A. Luthiger, Helv. chim. acta. **36**, 526 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 2. ХЛОРАНГИДРИДЫ β-АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)-ВИНИЛТИОФОСФИНОВЫХ И β-АРИЛВИНИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Хлорангидриды алкилтиофосфиновых кислот слабо изучены. Что же касается хлорангидридов тиофосфиновых кислот с непредельными радикалами, то в литературе мы не нашли ни одного сообщения, посвященного этому вопросу. Мы разработали вполне доступный и удобный метод получения хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилтиофосфиновых и β-арилвинилтиофосфиновых кислот, заключающийся в том, что описанные в предыдущих сообщениях [1] кристаллические продукты присоединения пятихлористого фосфора к виниловым эфирам ($ROCHCl—CH_2PCl_4 \cdot PCl_5$) обрабатываются сероводородом до полного превращения твердого вещества в жидкость. Реакция протекает с небольшим разогреванием в одном направлении без образования каких-либо побочных продуктов и дает выходы свыше 90%. Схема реакции:

$$ROCHCl \cdot CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 + H_2S = ROCH = CHPSCl_2 + PSCl_3 + 3HCl.$$

Этим способом нами получены впервые описываемые хлорангидриды: β-этоксивинилтиофосфиновой, β-изопропоксивинилтиофосфиновой, β-н.бутоксивинилтиофосфиновой, β-н.гексилоксивинилтиофосфиновой, β-феноксивинилтиофосфиновой и β-фенилвинилтиофосфиновой кислот, физические свойства которых представлены в таблице. Хлорангидриды

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$C_2H_5OCH{=}CHPSCl_2$	84 (2)	1,5422	1,3334	74
i-$C_3H_7OCH{=}CHPSCl_2$	92 (2)	1,5224	1,2684	75
n-$C_4H_9OCH{=}CHPSCl_2$	105 (2)	1,5234	1,2471	77
n-$C_6H_{13}OCH{=}CHPSCl_2$	128 (2)	1,5255	1,1841	60
$C_6H_5OCH{=}CHPSCl_2$	130 (1)	1,6086	1,1670	80
$C_6H_5CH{=}CHPSCl_2$	130 (2)	1,6439	1,3533	91

β-алкокси(фенокси)-винилтиофосфиновых и β-арилвинилтиофосфиновых кислот — прозрачные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, не растворимые в воде, устойчивые к гидролизу. Полученные нами хлорангидриды тиофосфиновых кислот, в отличие от хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых и β-арилвинилфосфиновых кислот, в реакции со спиртами почти не вступают.

Температуры кипения хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых кислот примерно равны хлорангидридам β-алкокси(фенокси)-винилтиофосфиновых кислот, а показатели преломления и удельные веса для хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилтиофосфиновых кислот значительно выше, чем у кислородных производных. Имеется отличие и в реакционной способности хлорангидридов. Хлорангидриды β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых кислот в реакциях обмена хлора более реакционноспособны, чем хлорангидриды β-алкокси-(фенокси)-винилтиофосфиновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты $C_2H_5OCH{=}CH PSCl_2$. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещались 300 мл сухого бензола и 83 г PCl_5. К полученной суспензии по каплям прибавлялись 14,2 г винилэтилового эфира, растворенных в 15 мл бензола. По мере прибавления эфира появлялись кристаллы, а после прибавления всего количества эфира образовался обильный кристаллический осадок, который на следующий день прогревался при перемешивании на водяной бане при 60—65° в течение 30 мин. После охлаждения пропускался сухой сероводород. При пропускании сероводорода обильно выделялся хлористый водород, а реакционная масса разогревалась. Продукт присоединения постепенно переходил в хлорангидрид тиофосфиновой кислоты. Газ пропускался до полного растворения осадка и охлаждения жидкости. После отгонки бензола и тиохлорида фосфора остаток выдерживался на кипящей водяной бане в вакууме водоструйного насоса около часа, после чего разгонялся при 2 мм. Выделено чистого вещества 30 г (74% от теорет.); т. кип. 84° (2 мм); n_D^{20}, 1,5422; d_4^{20} 1,3334.

	Найдено %:	C 23,76; 23,73;	H 3,65; 3,75;	P 14,99; 15,12
$C_4H_7OPSCl_2$.	Вычислено %:	C 23,41;	H 3,41;	P 15,11

Хлорангидрид β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты представляет собой слегка желтоватую жидкость, устойчивую к гидролизу водой, при комнатной температуре не реагирует со спиртами, растворяется в обычных органических растворителях.

Хлорангидрид β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты i-$C_3H_7OCH{=}CHPSCl_2$. Из 83 г PCl_5 и 250 мл сухого бензола приготовлялась суспензия, к которой при энергичном перемешивании постепенно прибавлялись 12,2 г винилизопропилового эфира в 15 мл бензола, затем реакционная масса обрабатывалась по вышеописанному способу. Выделено вещества 33 г (75% от теорет.); т. кип. 92° (2 мм); n_D^{20} 1,5224; d_4^{20} 1,2684.

	Найдено %:	C 27,52; 27,60;	H 3,96; 3,82;	P 14,02; 14,04
$C_5H_9OPSCl_2$.	Вычислено %:	C 27,39;	H 4,10;	P 14,15

Хлорангидрид β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты — легко перегоняющаяся с характерным хлорангидридным запахом жидкость и свойствами, подобными предыдущему веществу.

Хлорангидрид β-н. бутоксивинилтиофосфиновой кислоты n-$C_4H_9OCH{=}{=}CHPSCl_2$. 20 г винилбутилового эфира, растворенных в равном объеме бензола, приливались при перемешивании к суспензии, приготовленной из 83 г PCl_5 и 300 мл сухого бензола. После пропускания сероводорода и отгонки растворителя и тиохлористого фосфора было выделено хлорангидрида β-н.бутоксивинилтиофосфиновой кислоты 36 г (77% от теорет.); т. кип. 105° (2 мм); n_D^{20} 1,5234; d_4^{20} 1,2471.

Найдено %: Cl 30,55; 30,61; P 13,25; 13,29; C 31,36; 31,45; H 4,87; 4,94

$C_6H_{11}OPSCl_2$. Вычислено %: Cl 30,47; P 13,30; C 30,90; H 4,72

Хлорангидрид — легко подвижная жидкость с обычным для этого класса веществ свойствами.

Хлорангидрид β-н.гексилоксивинилтиофосфиновой кислоты *n*-$C_6H_{13}OCH{=}CHPSCl_2$. 47 г тонко растертого PCl_5 и 150 мл бензола помещались в колбу. При перемешивании прибавлялись 12,8 г винилгексилового эфира, растворенных в равном объеме бензола. После обработки сероводородом, отгонки бензола и тиохлорида фосфора было выделено 13,6 г (60% от теорет.) хлорангидрида. Хлорангидрид β-н. гексилоксивинилтиофосфиновой кислоты имеет т. кип. 128° (2 мм); n_D^{20} 1,5255; d_4^{20} 1,1841; свойства обычные.

Найдено %: C 36,43; 36,65; H 5,62; 5,80; P 11,77; 11,71

$C_8H_{15}OPSCl_2$. Вычислено %: C 36,78; H 5,74; P 11,46

Хлорангидриди β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты $C_6H_5OCH{=}CHPSCl_2$. К супсензии PCl_5, приготовленной из 83 г PCl_5 и 250 мл бензола, медленно приливались 24 г винилфенилового эфира. В образовавшийся кристаллический продукт пропускали сероводород, а затем обрабатывали реакционную массу обычным путем. Выделено хлорангидрида 40 г; т. кип. 140° (1 мм); n_D^{20} 1,6086; d_4^{20} 1,1670.

Найдено %: C 38,12; 37,80; H 3,00; 2,87; P 37,94; H 2,76; P 12,05, 12, 07

$C_8H_7OPSCl_2$. Вычислено %: C 37,94; H 2,76; P 12,25. Свойства обычные

Хлорангидрид β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты $C_6H_5CH{=}CHPSCl_2$. 20,8 г свежеперегнанного сухого стирола, растворенного в 20 мл бензола, было прибавлено несколькими порциями к 83 г тонко растертого PCl_5 в 250 мл бензола. После прибавления всего стирола реакционная смесь была энергично перемешана и оставлена на ночь. На следующий день после прогревания на водяной бане при 65—70° в течение 30 мин. был пропущен ток сухого сероводорода до полного растворения осадка и охлаждения образовавшейся жидкости. После отгонки бензола тиохлорида фосфора остаток был выдержан в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане в течение часа. Выделено 43,5 г вещества (91% от теорет.); т. кип. 130° (2 мм); n_D^{20} 1,6439; d_4^{20} 1,3533.

Найдено %: C 40,30; 40,12; H 3,28; 3,22; P 13,08; 13,02

$C_8H_7PSCl_2$. Вычислено %: C 40,50; H 2,95; P 13,12

Свойства такие же, как у других описываемых хлорангидридов β-алкоксивинилтиофосфиновых кислот.

ВЫВОДЫ

1. Разработан простой и удобный метод синтеза хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилтиофосфиновых и β-арилвинилтиофосфиновых кислот путем взаимодействия продуктов присоединения PCl_5 к простым виниловым эфирам с сероводородом.

2. Получены и охарактеризованы хлорангидриды: β-этоксивинилтиофосфиновой, β-изопропоксивинилтиофосфиновой, β-н.бутоксивинилтиофосфиновой, β-н.гексилоксивинилтиофосфиновой, β-феноксивинилтиофосфиновой и β-фенилвинилтиофосфиновой кислот.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 21.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 4, 610.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 3. ХЛОРАНГИДРИДЫ β-АЛКОКСИЭТОКСИВИНИЛФОСФИНОВЫХ И β-АЛКОКСИЭТОКСИВИНИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В наших предыдущих сообщениях [1] были описаны методы синтеза хлорангидридов β-алкоксивинилфосфиновых и β-алкоксивинилтиофосфиновых кислот путем присоединения PCl_5 к простым виниловым эфирам. В настоящей работе исследована реакция PCl_5 с моноалкилвиниловыми эфирами этиленгликоля на примерах метилвинилового, этилвинилового, н.бутилвинилового эфиров.

При взаимодействии моноалкилвиниловых эфиров этиленгликоля с PCl_5 в бензоле наблюдалось сильное разогревание реакционной смеси и обильное выделение хлористого водорода. По окончании реакции образовывался желтоватый маслянистый слой, который после охлаждения превращался в плотную кристаллическую массу — продукт присоединения двух молекул PCl_5 к молекуле моноалкилвинилового эфира этиленгликоля.

В этих условиях были получены следующие продукты присоединения:

$$CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2\cdot PCl_4\cdot PCl_5. \quad (1)$$

$$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2\cdot PCl_4\cdot PCl_5. \quad (2)$$

$$n\text{-}C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2\cdot PCl_4\cdot PCl_5, \quad (3)$$

не изолированные вследствие их легкой гидролизуемости, а также вследствие выделения хлористого водорода, как в момент проведения реакции, так и при стоянии.

Эти вещества без выделения их из реакционной смеси были подвергнуты действию сернистого ангидрида и сероводорода. При пропускании сернистого газа реакционная смесь разогревалась с выделением хлористого водорода, причем кристаллическая масса постепенно превращалась в жидкость. С превращением всей кристаллической массы в жидкость реакция прекращалась. Посредством фракционировки этой жидкости были выделены хлорангидриды β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот.

В общем виде реакцию получения хлорангидридов можно представить схемой:

$$ROCH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2\cdot PCl_4\cdot PCl_5+2SO_2=$$
$$=ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2+2SOCl_2+POCl_3+HCl$$

Эти же хлорангидриды были синтезированы при действии на продукты присоединения PCl_5 к моноалкилвиниловым эфирам этиленгликоля воды и карбоновых кислот по реакциям:

$$ROCH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2\cdot PCl_4\cdot PCl_5+2H_2O=$$
$$=ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2+POCl_2+5HCl$$

$$ROCH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2\cdot PCl_4\cdot PCl_5+2CH_3COOH=$$
$$=ROCH_2-CH_2-O-CH=CH\cdot POCl_2+POCl_3+2CH_3COCl+3HCl.$$

Хлорангидриды β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот — бесцветные прозрачные жидкости, легко перегоняются в вакууме, быстро обесцвечивают бромную воду и перманганат, гидролизуются водой с образованием не перегоняющихся и не кристаллизующихся сиропов, растворяются во всех органических растворителях. Таким образом, с выходом в 90—97% от теорет. были получены хлорангидриды β-метоксиэтоксивинилфосфиновой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой и β-н.бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислот.

Получение хлорангидридов β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот проводилось в тех же условиях, что и синтез хлорангидридов β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот. Отличие состояло в том, что на продукты присоединения PCl_5 к моноалкилвиниловым эфирам этиленгликоля действовали сероводородом до полного превращения кристаллического продукта в жидкость. После отгонки растворителя и тиохлорида фосфора были выделены хлорангидриды β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот. Схема реакции:

$$ROCH_2-CH_2-O-CHCl-CH_2PCl_4\cdot PCl_5+2H_2S=$$
$$=ROCH_2-CH_2-O-CH=CHPSCl_2+PSCl_3+5HCl.$$

Были выделены хлорангидриды β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой и β-н.бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислот с выходом в 76—86% от теорет. Полученные хлорангидриды β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот — слегка желтоватые жидкости; они быстро обесцвечивают бромную воду и перманганат, дают положительную реакцию на хлор, водой гидролизуются очень медленно; хорошо растворяются в обычных органических растворителях. Константы и выходы полученных нами хлорангидридов β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых и β-алкоксиэтоксивинилтиофосфиновых кислот приведены в таблице.

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$CH_3O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2$	115 (2)	1,4991	1,3200	95
$C_2H_5O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2$	123 (2)	1,4920	1,2881	97
n-$C_4H_9O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2$	142 (2)	1,4869	1,2133	90
$CH_3O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPSCl_2$	113 (2)	1,5413	1,3364	76
$C_2H_5O-CH_2-CH_2-OCH=CHPSCl_2$	120 (2)	1,5330	1,2887	85
n-$C_4H_9O-CH_2-CH_2-OCH=CHPSCl_2$	137 (2)	1,5100	1,2210	86

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид β-метоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH=CHPOCl_2$. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещены 150 мл сухого бензола, 83,5 г (0,4 мол.) тонко растертого PCl_5 и при энергичном перемешивании взвеси прибавлены постепенно 20,4 г (0,2 мол.) бензольного раствора метилвинилового эфира этиленгликоля (т. кип. 107,5°; n_D^{20} 1,4162), полученного по прописи Шостаковского и Тюпаева [2]. Прибавление эфира сопровождалось разогреванием смеси и обильным выделением хлористого водорода. После приба-

ления всего количества эфира смесь разделялась на 2 слоя: верхний — бензол, нижний — маслянистая жидкость. Последняя после охлаждения полностью закристаллизовывалась. На следующий день после получасового прогревания на водяной бане при 55—60° смесь обработана сернистым газом до полного растворения кристаллического осадка. В вакууме водоструйного насоса отогнан бензол, хлорокись фосфора и хлористый тионил. При разгонке остатка в вакууме выделено 42 г вещества (95% от теорет.) т. кип. 115° (2 мм); n_D^{20} 1,4991; d_4^{20} 1,3200.

Найдено %: C 26,92; 27,20; H 4,27; 4,32; P 14,11; 14,17; Cl 32, 61; 32,57
$C_5H_9O_3PCl_2$. Вычислено %: C 27,39; H 4,10 P 14,15; Cl 32,42

Хлорангидрид β-этоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPOCl_2$. 24 г (0,2 мол.) моноэтилвинилового эфира тиленгликоля (т. кип. 123,7°; n_D^{20} 1,4014) прибавлены при перемешивании 83,5 г PCl_5, растворенного в 150 мл бензола. На следующий день продукт рисоединения обработан сернистым ангидридом до превращения кристаличеcкого продукта в жидкость. После расфракционировки полученной еакционной массы выделено 46 г вещества (97% от теорет.) с т. кип. 123° 2 мм); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,2881.

Найдено %: C 30 88; 30,84; H 4,65; 4,88; P 13,59; 13,44; Cl 30,43; 30,54
$C_6H_{11}O_3PCl_2$. Вычислено %: C 30,90; H 4,72; P 13,30; Cl 30,47

Хлорангидрид β-н. бутоксиэтоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPOCl_2$ 28,8 г (0,2 мол.) монобутилвинилового фира этиленгликоля прибавлено при перемешивании к бензольной сусензии PCl_5, состоявшей из 83,5 г PCl_5 и 150 мл бензола. Полученный криталлический продукт присоединения обработан сернистым ангидридом о превращения всего кристаллического осадка в жидкость. При разгонке вакууме выделено 46,9 г хлорангидрида (90% от теорет.) с т. кип. 42° (2 мм); n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 1,2133.

Найдено %: P 11,82; 11,87; Cl 27,20; 27,47
$C_8H_{15}O_3PCl_2$. Вычислено %: P 11,87; Cl 27,20

Хлорангидрид β-метоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPSCl_2$. Синтез проводился в вышеописанном риборе. К бензольной суспензии, состоящей из 83 г PCl_5 и 150 мл бензола, прибавлено при перемешивании 20 г (0,2 мол.) монометилвинилового эфира этиленгликоля (т. кип. 107,5°; n_D^{20} 1,4162). Полученный продукт присоединения подвергнут действию сероводорода до превращения всего кристаллического осадка в жидкость. При фракционировке выделено 35,5 г вещества (76% от теорет.) с т. кип. 113° (2 мм); n_D^{20} 1,5413; d_4^{20} 1,3364.

Найдено %: C 25,82; 26,02; H 3,44; 3,75; P 12,89; 13,16
$C_5H_9O_2PSCl_2$. Вычислено %: C 25,53; H 3,82; P 13,19

Хлорангидрид β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты $C_2H_5—O—CH_2—CH_2—O—CH=CHPSCl_2$. 23,2 г (0,2 мол.) моноэтилвинилового эфира этиленгликоля (т. кип. 123,7; n_D^{20} 1,4104) прибавлено к бензольной суспензии из 82,5 г PCl_5 и 130 мл бензола. На следующий день кристаллический продукт присоединения обработан сероводородом до превращения всего кристаллического осадка в жидкость. Фракционированием в вакууме получено 42,6 г вещества (85% от теорет.) с т. кип. 120° (2 мм); n_D^{20} 1,5330; d_4^{20} 1,2887.

Найдено %: C 29,10; 29,19; H 4,16; 3,94; P 12,55; 12,46
$C_6H_{11}O_2PSCl_2$. Вычислено %: C 28,91; H 4,41; P 12,44

Хлорангидрид β-н. бутоксиэтоксивинилтиофосфиновой кислоты n-C_4H_9—O—CH_2—CH_2—O—CH=$CHPSCl_2$. К 83 г. (0,4 мол.) пятихлористо фосфора и 150 мл бензола при перемешивании прибавлено 28,8 г н.бути винилового эфира этиленгликоля (т. кип. 159—160°: n_D^{20} 1,4210). На следую щий день кристаллический продукт присоединения обработан сероводородом. При разгонке в вакууме выделено 47 г вещества (86%-от теорет с т. кип. 137° (2 мм); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,2210.

Найдено %: P 11,26; 11,29
$C_8H_{15}O_2PSCl_2$. Вычислено %: P 11,28

ВЫВОДЫ

Взаимодействием PCl_5 с алкилвиниловыми эфирами этиленгликол получены и охарактеризованы хлорангидриды β-метоксиэтоксивинилфо финовой, β-этоксиэтоксивинилфосфиновой и β-н.бутоксиэтоксивинил фосфиновой кислот, а также хлорангидриды β-метоксиэтоксивинилти фосфиновой, β-этоксиэтоксивинилтиофосфиновой и β-н. бутоксивинилти фосфиновой кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 610; К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеяно там же 1954, № 5, 796.
2. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев., Синтезы органических соед нений, сб. II, Изд. АН СССР, 1952, стр. 51.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

К. Н. АНИСИМОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 4. ХЛОРАНГИДРИДЫ АРИЛВИНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее мы описали реакцию присоединения пятихлористого фосфора к простым виниловым эфирам и синтез хлорангидридов β-алкокси(фенокси)-винилфосфиновых кислот [1]. Аналогичные исследования мы провели с непредельными соединениями ароматического ряда — стиролом, инденом и фенилацетиленом. Как известно, Харнист [2] присоединил пятихлористый фосфор к стиролу, дифенилэтилену, изобутилену и фенилацетилену. Реакция взаимодействия пятихлористого фосфора с инденом была проведена Буле [3]. Бергман и Бонди [4, 5, 6, 7] изучили реакцию присоединения пятихлористого фосфора к непредельным соединениям ароматического ряда.

Все эти исследователи подвергали гидролизу продукты присоединения пятихлористого фосфора к непредельным углеводородам, в результате чего получали непредельные фосфиновые кислоты. Других исследований с продуктами присоединения они не проводили.

На основании нашей работы мы считали, что если на продукты присоединения пятихлористого фосфора со стиролом, фенилацетиленом и инденом подействовать сернистым ангидридом, то получим хлорангидриды соответствующих непредельных фосфиновых кислот, которые могут служить исходными веществами для синтеза разнообразных производных непредельных фосфиновых кислот. Первые опыты показали, что наши предположения полностью оправдались. Реакции проводились в следующих условиях. В колбу Эрленмейера помещали сухой бензол и хорошо растертый пятихлористый фосфор, затем колбу закрывали пробкой, в которую были вставлены хлоркальциевая трубка и капельная воронка. Из капельной воронки при перемешивании прибавляли порциями непредельное соединение. Реакция протекала с разогреванием и выделением хлористого водорода. По окончании реакции образовалась твердая кристаллическая масса, которая оставлялась на ночь. На следующий день на полученный продукт присоединения действовали сернистым ангидридом до полного превращения твердой массы в жидкость. Затем бензол отгонялся, а остаток вначале выдерживался в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане до полного удаления хлористого водорода, а потом подвергался вакуумной разгонке.

Таким способом были получены хлорангидрид β-фенилвинилфосфиновой кислоты с выходом в 98—99% от теорет. и хлорангидрид инденил-2-фосфиновой кислоты с несколько меньшим выходом. Синтезированные хлорангидриды представляют собой кристаллические вещества, обладающие запахом хлорангидридов, легко растворимые в эфире, хлороформе, бензоле и других органических растворителях; они медленно реагируют с холодной водой.

Получение хлорангидридов арилвинилфосфиновых кислот можно выразить схемой:

$$RCH = CH_2 + 2PCl_5 = RCHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5,$$

$$RCHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 + 2SO = RCH = CHPOCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2 + HCl.$$

Хлорангидрид β-хлорфенилвинилфосфиновой кислоты получается, так же как и вышеописанные хлорангидриды, с количественным выходом. Различие заключается в том, что от продукта присоединения пятихлористого фосфора с фенилацетиленом не отщепляется хлористый водород. Хлорангидрид β-хлорфенилвинилфосфиновой кислоты — густая прозрачная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях, медленно гидролизуется холодной водой, более энергично — горячей. Синтез хлорангидрида ββ-фенилхлорвинилфосфиновой кислоты можно представить уравнениями:

$$C_6H_5C \equiv CH + 2PCl_5 = C_6H_5CCl = CHPCl_4 \cdot PCl_5,$$

$$C_6H_5CCl = CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 + 2SO_2 = C_6H_5CCl = CHPOCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2.$$

Хлорангидриды β-арилвинилфосфиновых кислот мы получали и в том случае, когда вместо сернистого ангидрида употребляли воду в количестве, необходимом по расчету. Константы и выходы полученных хлорангидридов приведены в таблице.

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
$C_6H_5CH{=}CHPOCl_2$	Т. пл. 71—72°	—	—	96
$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\CH\end{smallmatrix}\rangle CPOCl_2$	Т. пл. 73—74°	—	—	62
$C_6H_5CCl{=}CHPOCl_2$	142,5—143,5° (1)	1,6175	1,4675	80

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPOCl_2$. К 104 г пятихлористого фосфора в 150 мл сухого бензола постепенно при перемешивании и охлаждении водой прибавлены 26,2 г стирола, растворенных в 50 мл бензола. После прибавления стирола образовалась плотная кристаллическая масса. На следующий день в реакционную смесь пропускался ток сернистого газа до полного превращения кристаллической массы в жидкость. Во время пропускания сернистого газа из реакционной массы энергично выделялся хлористый водород. Затем смесь была подвергнута вакуумной разгонке. Выделено хлорангидрида 55 г (96% от теорет.); т. кип. 139° (2 мм); т. пл. 71—72°.

Найдено %: C 43,30; 43,19; H 3,28; 3,32; Cl 31,86; 32,20
$C_8H_7OCl_2P$. Вычислено %: C 43,43; H 3,16; Cl 32,12

Хлорангидрид β-фенилвинилфосфиновой кислоты — белое кристаллическое вещество, обладающее хлорангидридным запахом, в обычных органических растворителях растворяется, медленно гидролизуется холодной водой.

Хлорангидрид иденил-2-фосфиновой кислоты $C_6H_4 \langle CH=CPOCl_2,\ CH_2 \rangle$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещено 200 мл сухого бензола, 83 г тонко измельченного пятихлористого фосфора. К полученной суспензии при энергичном перемешивании прибавлено 24 г индена, растворенного в 20 мл бензола. После прибавления всего количества индена образовался обильный кристаллический осадок. На следующий день прибавлено еще 50 мл бензола, все перемешано и после прогревания при 65—70° пропускался сухой ток сернистого ангидрида до полного превращения кристаллического осадка в жидкость. После отгонки бензола, хлорокиси фосфора и хлористого тионила остаток выдерживался на кипящей водяной бане в вакууме водоструйного насоса для удаления хлористого водорода. Остаток был разогнан в вакууме; выделено 30 г (62% от теорет.) вещества с т. кип. 133° (1 мм); т. пл. 73—74°.

Найдено %:	C 46,14; 46,34;	H 2,99; 3,20;	P 13,22; 13,12
$C_9H_7OCl_2P$. Вычислено %:	C 46,35;	H 3,00;	P 13,30

Хлорангидрид инденил-2-фосфиновой кислоты хорошо растворяется во многих органических растворителях, медленно гидролизуется водой.

Хлорангидрид β-хлорфенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CCl{=}CHPOCl_2$. К суспензии 83 г пятихлористого фосфора в 150 мл сухого бензола постепенно при взбалтывании и охлаждении водой прибавлялось 20,4 г фенилацетилена. Реакция идет с разогреванием. На следующий день в кристаллическую массу пропускался ток сернистого газа до полного превращения твердого вещества в жидкое состояние. Затем смесь была подвергнута вакуумной разгонке. Растворитель — хлорокись фосфора и хлористый тионил — отгонялись при небольшом вакууме (водоструйный насос), а остаток дважды фракционировался при 1 мм. Было получено 44,5 г (87% от теорет.) хлорангидрида β-хлорфенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 142,5—143,5° (1 мм); n_D^{20} 1,6175; d_4^{20} 1,4675.

Найдено %:	P 12,11; 12,40;	C 37,44; 37,21;	H 2,67; 2,40;	Cl 41,53; 41,40
$C_8H_6OPCl_3$. Вычислено %:	P 12,15;	C 37,57;	H 2,34;	Cl 41,68

Хлорангидрид β-хлорфенилвинилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную густую жидкость, слабо дымящую на воздухе, медленно гидролизующуюся водой, обладающую хлорангидридным запахом и растворимую во многих органических растворителях.

ВЫВОДЫ

Впервые разработан метод получения хлорангидридов β-арилвинилфосфиновых кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 4, 610.
2. K. Harnist, Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylenkörper, Diss., 1910.
3. F. Bulle, Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Inden, Diss., 1912.
4. E. Bergman, A. Bondi, Ber. **63**, 1158 (1930).
5. E. Bergman, A. Bondi, Ber. **64**, 1455 (1931).
6. E. Bergman, A. Bondi, Ber. **66**, 278 (1933).
7. E. Bergman, A. Bondi, Ber. **68**, 286 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

СООБЩЕНИЕ 4. ЭФИРЫ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С ИЗОКСАЗОЛЬНЫМ И ХИНОКСАЛИНОВЫМ РАДИКАЛАМИ

В прежних сообщениях были изложены результаты синтезов эфиров фосфиновых кислот, содержащих тиазольные радикалы [1], гетероциклические радикалы с одним и двумя атомами кислорода в кольце [2], а также пиперидиновый радикал [3]. В развитие перечисленных работ нами были изучены эфиры фосфиновых кислот, содержащих в своем составе другие гетероциклы. В настоящем сообщении мы приводим данные по синтезу эфиров фосфиновых кислот с изоксазольным и хиноксалиновым радикалами.

Действием триэтилфосфита на 3-хлорметилизоксазол при температуре 150—155° был получен этиловый эфир 3-изоксазолилметилфосфиновой кислоты в виде густой бесцветной жидкости с выходом в 59,1% от теорет. с т. кип. 152—153° (7—7,5 мм); d_0^{20} 1,1892; n_D^{20} 1,4650; найдено MR 50,93; вычислено MR 50,72.

Взаимодействием молекулярных количеств триметилфосфита и 3-хлорметилизоксазола с меньшим выходом (21% от теорет.) был получен метиловый эфир 3-изоксазолилметилфосфиновой кислоты с т. кип. 142—145° (5 мм); d_0^{20} 1,2744; n_D^{20} 1,4670; найдено MR 41,64; вычислено MR 41,49.

Аналогичным образом из три-н. пропилфосфита и 3-хлорметилизоксазола при температуре ~160° получен н. пропиловый эфир 3-изоксазолилметилфосфиновой кислоты с т. кип. 150—152° (2,5 мм); d_0^{20} 1,1541; n_D^{20} 1,4675; найдено MR 59,47; вычислено MR 59,95. Выход 65,5%.

Этиловый эфир 3-изоксазолилметилфосфиновой кислоты был получен также действием диэтилфосфористого натрия на 3-хлорметилизоксазол. Выход эфира, полученного этим способом, был значительно ниже выхода эфира, полученного взаимодействием триэтилфосфита с 3-хлорметилизоксазолом, и равнялся 17% от теорет.

Эфиры 3-изоксазолилметилфосфиновой кислоты представляют собой густые жидкости, растворимые в эфире, бензоле, спирте, воде. Попытка получить свободную 3-изоксазолилфосфиновую кислоту омылением эфиров соляной кислотой (1 : 1) не дала положительных результатов вследствие осмоления продуктов. Щелочным омылением эфиров удалось выделить фосфиновую кислоту в виде густого не кристаллизующегося сиропа, из которого затем была получена бариевая соль. Второй частью работы явилось изучение взаимодействия триалкилфосфитов с галоидопроизводными хиноксалина.

Конденсацией дибромдиацетила с *о*-фенилендиамином в спиртовом растворе был получен 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалин. При действии на него триметил-, триэтил-и триизопропилфосфитов были синтезированы соответствующие эфиры 2,3-ди(ω-фосфонметил)-хиноксалина. Все эфиры — кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях, а также в воде. Омылением эфиров получена свободная кислота. Интересно отметить, что при действии диэтилфосфористого натрия на 2,3-ди(ω-

бромметил)-хиноксалин ожидаемого продукта реакции выделено не было. Константы полученных эфиров фосфиновых кислот приведены в таблице.

Указанным выше путем можно получить эфиры фосфиновых кислот, содержащих фосфиновую группу в боковой цепи. Для получения эфиров фосфиновых кислот с гетероциклическим кольцом, содержащих фосфиновую группу непосредственно в кольце, нами был использован метод присоединения диалкилфосфористых кислот по активной двойной связи, разработанный Пудовиком.

Из литературных данных известно, что хиноксалин присоединяет по связи C — N [4]. Поэтому по аналогии можно было предполагать, что диэтилфосфористая кислота также будет присоединяться к хиноксалину.

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{(N=CH–CH=N)} + 2\,(C_2H_5O)_2P(=O)H \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{(NH–CH[P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2\text{]–CH[P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2\text{]–NH)}$$

Поставленные опыты подтвердили это предположение. Под влиянием алкоголята натрия диэтилфосфористая кислота присоединяется к хиноксалину в количестве двух молекул. Продукт присоединения 1,4-дигидро-2,3-ди(диэтилфосфон)-хиноксалин представляет кристаллическое вещество с т. пл. 168—170°. Замещение водородов в 2 и 3 положении в хиноксалине на метильные радикалы препятствует присоединению диэтилфосфористой кислоты и реакции не происходит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Действие 3-хлорметилизоксазола на триэтилфосфит.** 10 г триэтилфосфита помещались в маленькую колбочку Арбузова и нагревались на масляной бане до 120—125° внутри колбочки. К нагретому триэтилфосфиту по каплям прибавлялось 7,01 г (1 моль на 1 моль триэтилфосфита) 3-хлорметилизоксазола, при этом нагревание постепенно увеличивалось. Реакция наступила при 150—155° (выделение хлористого этила). Указанная температура поддерживалась в течение 1 часа. Объем реакционной смеси заметно сократился. При перегонке в вакууме получено 7,8 г (59% от теорет.) продукта, кипящего при 152—153° (7—7,5 мм); d_0^{20} 1,1892; n_D^{20} 1,4640; найдено *MR* 50,93; вычислено *MR* 50,72. Полученная бесцветная, довольно густая жидкость растворима в эфире, бензоле, спирте, воде.

Найдено %: P 14,14
$C_8H_{14}O_4PN$. Вычислено %: P 14,14

2. **Действие 3-хлорметилизоксазола на триметилфосфит.** Реакция проводилась аналогично вышеописанной. Взято 6,3 г триметилфосфита и 5,83 г 3-хлорметилизоксазола. Отгонявшийся триметилфосфит обратно вливался в реакционную смесь. После одночасового нагревания продукты реакции разгонялись в вакууме. Выделено 2 г (21%) густой слегка желтоватой жидкости. Дальнейшее нагревание привело к сильному разложению продуктов реакции. Т. кип. 142—145° (5 мм); d_0^{20} 1,2744; n_D^{20} 1,4670; найдено *MR* 41,60; вычислено *MR* 41,49. Полученное вещество хорошо растворяется в органических растворителях. В отличие от первого продукта оно также легко растворяется и в воде.

Найдено %: P 15,73
$C_6H_{10}O_4PN$. Вычислено %: P 16,22

3. **Действие 3-хлорметилизоксазола на три-н.пропилфосфит.** 5,2 г три-н.пропилфосфита и 3 г 3-хлорметилизоксазола нагревались в пере-

Таблица

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено
1	O $CH{-}C{-}CH_2{-}\overset{\|}{P}{-}(OCH_3)_2$ $\Vert \quad \Vert$ CH N \ / O	142—145 (5)	1,2744	1,4670	41,60	41,49
2	O $CH{-}C{-}CH_2{-}\overset{\|}{P}{-}(OC_2H_5)_2$ $\Vert \quad \Vert$ CH N \ / O	152—153 (7—7,5)	1,1892	1,4650	50,93	50,72
3	O $CH{-}C{-}CH_2{-}\overset{\|}{P}{-}(OC_3H_7\text{-}n)_2$ $\Vert \quad \Vert$ CH N \ / O	150—152 (2,5)	1,1541	1,4675	59,47	59,95
4	O $CH{-}C{-}CH_2{-}\overset{\|}{P}{-}(OC_4H_9\text{-}n)_2$ $\Vert \quad \Vert$ CH N \ / O	155—156 (1)	1,0750	1,4575	69,77	69,20
5	N O $C{-}CH_2{-}P{-}(OCH_3)_2$ O $C{-}CH_2{-}P{-}(OCH_3)_2$ N	Т. пл. 115—116	Бесцветные призмы из эфира			
6	N C $C{-}CH_2{-}P{-}(OC_2H_5)_2$ O $C{-}CH_2{-}P{-}(OC_2H_5)_2$ N	92—93	Из н. гептана			
7	N O $C{-}CH_2{-}P{-}(OC_3H_7\text{-}i)_2$ O $C{-}CH_2{-}P{-}(OC_3H_7\text{-}i)_2$ N	102—103	Из н. гептана			
8	NH O $CH{-}P{-}(OC_2H_5)_2$ O $CH{-}P{-}(OC_2H_5)_2$ NH	168—170				

гонной колбочке на масляной бане. При температуре ~160° началось выделение хлористого н. пропила (т. кип. 46,5°). Нагревание продолжалось 1 час. При перегонке в вакууме получено ~4 г (65,5 %) густой бесцветной жидкости, кипящей при 150—152° (2,5 мм); d_0^{20} 1,1541; n_D^{20} 1,4675; найдено MR 59,47; вычислено MR 59,95. Продукт растворим в эфире, бензоле,

хлороформе, спирте. Растворимость в воде несколько ниже растворимости этилового эфира.

Найдено %: P 12,42
$C_{10}H_{18}H_4PN$. Вычислено %: P 12,54

4. Действие 3-хлорметилизоксазола на диэтилфосфористый натрий. К эфирному раствору диэтилфосфористого натрия, приготовленного из 0,9 г Na и 6,21 г $(C_2H_5O)_2POH$ (по теории надо 5,21 г), был прилит 3-хлорметилизоксазол, 4,33 г. Раствор нагревался с обратным холодильником в течение 6 час. Для лучшего отделения выпавшей в коллоидном виде поваренной соли в него добавлялось небольшое количество воды. После фильтрования эфирный раствор был высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 1,4 г. (17 %) продукта с т. кип. 148° (5 мм); n_D^{20} 1,4625.

Омыление продуктов реакции. 0,5 г этилового эфира изоксазолилметилфосфиновой кислоты нагревались с разбавленной соляной кислотой при 120—125° в течение 5 час. После выпаривания на водяной бане с многократным добавлением воды получен темный смолистый остаток, который не кристаллизовался при длительном стоянии в эксикаторе над серной кислотой. Омыление н. пропилового эфира соляной кислотой дало аналогичный результат. Чистого продукта омыления выделено не было.

Щелочное омыление. 1,9 г этилового эфира нагревались до кипения с 1 г едкого натра в 50 мл воды в течение 4,5 час. Раствор нейтрализован соляной кислотой и упарен досуха. Остаток экстрагировался абсолютным спиртом. После испарения спирта получена некристаллизующаяся густая жидкость. Последняя растворялась в воде и кипятилась с углекислым барием. Полученный раствор бариевой соли кипятился с животным углем и упаривался на водяной бане досуха. Высушенный слегка желтоватый осадок анализировался на содержание бария.

Найдено %: Ba 47,08
$C_4H_4O_4NPBa$. Вычислено %: Ba 46,03

5. Действие 3-хлорметилизоксазола на три-н.бутилфосфит. 3,9 г 3-хлорметилизоксазола и 8,4 г трибутилфосфита (1 моль на 1 моль эфира) нагревались в колбочке Арбузова. Реакция началась при 170° внутри смеси. Смесь нагревалась при 170—180° 2 часа и при 180—195° 1 час. Выделено 2 г хлористого н.бутила (т. кип. 77—79°; n_D^{20} 1,4065). При перегонке продуктов реакции получено вещество с т. кип. 155—156° (1 мм); 3,4 г (35,5% от теорет.); d_0^{20} 1,0750; n_D^{20} 1,4575; найдено *MR* 69,77; вычислено *MR* 69,19.

6. Взаимодействие 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалина с триметилфосфитом. 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалин получен конденсацией дибромдиацетила с *о*-фенилендиамином в спиртовом растворе [5]. После кристаллизации из спирта с применением активированного угля т. пл. 151—152° (литературные данные 150°). 2 г 2,3-ди (ω-бромметил)-хиноксалина и 1,65 г триметилфосфита в 10 мл сухого бензола кипятились в течение 1,5 часа. После отгонки большей части бензола продукты реакции нагревались еще при 130° в течение 5 мин. По охлаждении жидкий продукт был вылит на часовое стекло. При добавлении н. гептана и потирании стеклянной палочкой продукт закристаллизовался. Выделено 1,7 г (70,8%) кристаллов с растянутой точкой плавления. После трехкратной кристаллизации из эфира получены призмы, плавящиеся при 115—116° в желтую жидкость. Призмы растворимы в бензоле, эфире, метиловом и этиловом спиртах; растворимы также в воде.

Найдено %: P 16,43
$C_{14}H_{20}O_6P_2N_2$. Вычислено %: P 16,57

Омыление эфира. 0,64 г эфира нагревалось в запаянной трубке с 15 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты при 100° в течение 7 час. Содержимое трубки выпаривалось в чашечке на водяной бане с многократным доливанием воды, до полного удаления соляной кислоты. Полученный продукт очищался перекристаллизацией из воды с применением активированного угля. Светложелтые кристаллы; при нагревании выше 200° темнеют и ~234° расплавляются с разложением в темную жидкость.

Найдено %: P 19,06
$C_{10}H_{12}O_6P_2N_2$. Вычислено %: P 19,49

7. **Взаимодействие 2,3 ди(ω-бромметил)-хиноксалина с триэтилфосфитом.** 1,5 г 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалина и 1,67 г триэтилфосфита нагревались в 10 мл сухого бензола в течение 5 час. После того как часть бензола была отогнана, в колбочку прибавлено 3—4 мл н. гептана. Тотчас выпал белый осадок — 1 г (50%). Последний был перекристаллизован из н. гептана, т. пл. 92—93°. По свойствам вещество напоминает предыдущий продукт.

Найдено %: P 14,43
$C_{18}H_{28}O_6P_2N_2$. Вычислено %: P 14,41

Омыление этилового эфира. Омыление продукта производилось аналогичным образом нагреванием с разбавленной соляной кислотой в запаянной трубке при 110—115° в течение 5 час. Получена кислота, темнеющая при нагревании до 210° и плавящаяся в темную жидкость при дальнейшем нагревании.

8. **Взаимодействие 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалина с триизопропилфосфитом.** Смесь 1,5 г дибромида и 2,08 г фосфита в 10 мл сухого бензола нагревалась до кипения в колбочке Арбузова в течение 2 час. Затем бензол был отогнан, а оставшяся часть нагревалась 5 мин. при 140°. При добавлении н. гептана отделились кристаллы в виде бесцветных игл в количестве 1,2 г (51,8%). Перекристаллизованный из н. гептана продукт плавился при 102—103°; хорошо растворим в бензоле, эфире, этиловом и метиловом спиртах; растворим в воде.

Найдено %: P 12,83
$C_{22}H_{36}N_2P_2O_6$. Вычислено %: P 12,75

9. **Взаимодействие 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалина с три-н. пропилфосфитом.** 1,5 г 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалина и 2,08 г три-н. пропилфосфита нагревались в 10 мл сухого бензола 3 часа. После обычной обработки продуктов реакции кристаллизации не наступало. При длительном стоянии в открытой чашечке продукт оставался в виде густой жидкости, растворимой в органических растворителях и воде.

10. **Взаимодействие 2,3- ди(ω-бромметил)-хиноксалина с диметилфосфористым натрием.** Опыт 1. Эфирный раствор 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалина и диметилфосфористого натрия, взятых в соотношениях 1 моль на 2 моля соли, нагревался на водяной бане с обратным холодильником 3 часа. Выделен обратно дибромид.

Опыт 2. Аналогичный опыт проводился в растворе лигроина (т. кип. 80—110°). После фильтрования выпавшего хлористого натрия и отгонки от фильтрата лигроина продукт реакции не кристаллизовался и оставался в виде густой не кристаллизующейся жидкости, окрашенной в коричневый цвет. Омыление полученной жидкости разбавленной соляной кислотой привело к смолистому продукту.

11. **Взаимодействие хиноксалина с диэтилфосфористой кислотой.** Хиноксалин [6] получался конденсацией *о*-фенилендиамина с бисульфитным соединением глиоксаля (т. пл. 33—35°). В колбочку Арбузова помещалось 3,6 г диэтилфосфористой кислоты и 1,7 г хиноксалина (2 моля кислоты на 1 моль хиноксалина). К полученному раствору было прибавлено 8—10 капель спиртового раствора алкоголята натрия. Реакционная смесь

нагревалась на водяной бане, при этом из светложелтой она сделалась темной. Спустя 1,5 часа содержимое колбы затвердело. Отфильтровано г (~77%) кристаллов . Промытые лигроином, они плавились при 150—160°. В результате трехкратной кристаллизации из бензола с активированным углем получены бесцветные тонкие волоски с т. пл. 168—170°; хорошо растворимы в эфире, спирте, хлороформе, бензоле; растворимы в воде.

Найдено %: P 15,75; 15,83
$C_{16}H_{28}N_2P_2O_6$. Вычислено %: P 15,26

Омыление продукта соляной кислотой. 0,45 г продукта нагревалось в запаянной трубке с 15 мл 10%-ной соляной кислоты при 100°. Спустя короткое время продукт окрасился в темновишневый цвет. Нагревание продолжалось 1 час. При выпаривании продуктов гидролиза на водяной бане получена некристаллизующаяся красновато-коричневая масса.

Щелочное омыление. 0,4 г вещества кипятилось с 0,2 г едкого натра в 25 мл воды в течение 3 час. После нейтрализации, выпаривания на водяной бане и кипячения с активированным углем получен смолистый продукт.

12. Взаимодействие 2,3-диметилхиноксалина с диметил- и диэтилфосфористой кислотой. 2 г 2,3-диметилхиноксалина и 3,4 г диметилфосфористой кислоты нагревались в колбочке Арбузова с 8 каплями метилового алкоголята натрия. Вначале бесцветный раствор вскоре окрасился в темновишневый цвет. При сильном охлаждении снегом с солью реакционная масса не кристаллизовалась; при стоянии она окрасилась в темносиний цвет и оставалась такой в течение длительного времени. Попытки перегнать в вакууме также не дали желаемых результатов — происходило разложение вещества. Выделить продукт реакции в чистом виде не удалось. Диэтилфосфористая кислота совершенно не реагировала в этих условиях с 2,3-диметилхиноксалином. После 5-часового нагревания смеси в кипящей водяной бане выделены обратно исходные продукты.

ВЫВОДЫ

1. Действием триалкилфосфита и диалкилфосфористого натрия на 5-хлорметилизоксазол получены эфиры фосфиновых кислот, содержащих изоксазольное кольцо.

2. Взаимодействием триалкилфосфитов с 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалином синтезированы метиловый, этиловый и изопропиловый эфиры 2,3-ди(фосфонметил)-хиноксалина.

3. При действии диэтилфосфористого натрия на 2,3-ди(ω-бромметил)-хиноксалин фосфинового эфира выделить не удалось.

4. Диэтилфосфористая кислота под влиянием алкоголята натрия присоединяется к хиноксалину с образованием 1,4-дигидро-2,3-ди(диэтилфосфон)-хиноксалина.

Химический научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, и Б. П. Луговкин, ЖОХ 21, 1869 (1951).
2. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, ЖОХ 22, 1193 (1952).
3. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, ЖОХ, 22, 1199 (1952).
4. F. W. Bergstrom a. R. A. Ogg, Jr., J. Am. Chem. Soc. 53, 245 (1931).
5. J. Wegmann u. H. Dahn, Helv. Chim. Acta 29, 108 (1946).
6. O. Hinsberg, Ann. 237, 327 (1887).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Т. Г. ШАВША-ТОЛКАЧЕВА

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ И ЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТ

Моноэфиры этилфосфинистой кислоты представляют интересную гру пу производных пятивалентного фосфора, которые по своему строению расположению дипольных моментов отдельных связей напоминают д эфиры фосфористой кислоты — диалкилфосфористые кислоты — и о личаются от последних тем, что одна группа OR заменена группой C_2H и вследствие этого моноэфиры этилфосфинистой кислоты имеют в свое составе лишь одну нерегулярную алкоксильную группу.

Нами были измерены дипольные моменты следующих моноэфир этилфосфинистой кислоты, впервые синтезированных одним из нас Ризположенским [1], и получены следующие значения дипольных м ментов, приведенные в табл. 1.

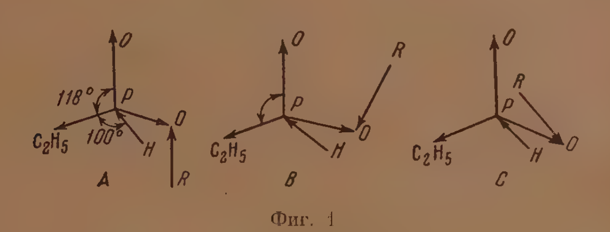
Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Дипольный момент в D	№ по пор.	Формула вещества	Дипольный момент в D
1	$C_2H_5-P(=O)(H)-OCH_3$	3,17	7	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_6H_{13}$	3,36
2	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_2H_5$	3,48	8	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_7H_{15}$	3,31
3	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_3H_7\text{-}n$	3,37	9	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_8H_{17}$	3,27
4	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_3H_7\text{-}i$	3,34	10	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_9H_{19}$	3,34
5	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_4H_9\text{-}n$	3,41	11	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_{10}H_{21}$	3,42
6	$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_4H_9\text{-}i$	3,38			

Из табл. 1 видно, что дипольные моменты моноэфиров этилфосфин стой кислоты изменяются от 3,17 до 3,48 D и средняя величина по ря равна 3,35 D. Как видно, средняя величина дипольных моментов для мон эфиров этилфосфинистой кислоты (3,35 D) несколько выше таковой д

ряда диалкилфосфористых кислот (2,91 D). Результирующий дипольный момент молекулы моноэфира этилфосфинистой кислоты складывается из дипольных моментов связей P = O, P → O, H → P, R → O и связи P → C. Молекула моноэфира содержит одну нерегулярную группу, которая может вращаться вокруг связи P — O.

Нами были вычислены дипольные моменты молекулярных моделей жестких структур и дипольный момент молекулы с учетом свободного вращения OR-группы вокруг связи P — O. Сравнение дипольных моментов, вычисленных для молекулярных моделей, с экспериментально найденной величиной дипольного момента показывает, что дипольный момент жесткой структуры B (фиг. 1) равен 1,61 D и сильно отличается от экспериментально найденной величины. Дипольные моменты моделей C и A превышают экспериментально найденную величину на 0,2 и 0,1 D, а дипольный момент молекулы моноэфира с учетом свободного вращения OR группы равен 3,32 D и почти точно соответствует экспериментально найденной величине 3,35 D.



Фиг. 1

При вычислении дипольных моментов жестких моделей и молекулы с учетом свободного вращения OR-группы нами принимались следующие значения валентных углов: O = P — O равен 118—119°, угол O — P — C равен O — P — H и равен 100°, и следующие значения дипольных моментов отдельных связей: P = O 3,5 D; P → O 1,2 D; R→O 1,12 D; H → P 0,55 D; P → C 0,8 D [2].

Мы подсчитали межатомные расстояния моделей молекулы моноэфира с учетом радиуса сфер действия сил Ван-дер-Ваальса и пришли к заключению, что в молекуле моноэфира возможно свободное вращение групп OR вокруг связи PO, так как при вращении не происходит наложения сфер действия сил Ван-дер-Ваальса метильных и метиленных групп. Межатомное расстояние связи P — O равно 1,76 Å; связи R — O равно 1,43 A°; связи P — H равно 1,47 A°; связи P — C равно 1,87 Å. Таким образом, для моноэфиров этилфосфинистой кислоты можно предполагать пирамидальную структуру с углом O = P — O, равным 118°, и углом O — P — C, равным O — P — H и равным 100°, свободным вращением OR-группы вокруг связи P — O; дипольный момент связи P — C равен 0,8 D и направлен от фосфора к углероду.

Направление дипольного момента связи P — C_2H_5 от фосфора к углероду сохраняется у эфиров этилтиофосфиновой кислоты, которые по своему строению и расположению дипольных моментов отдельных связей напоминают эфиры тиофосфорной кислоты и отличаются от последних тем, что одна алкоксигруппа заменена этильной группой; эфиры этилтиофосфиновой кислоты имеют в своем составе только две нерегулярные алкоксильные группы, которые могут иметь вращение вокруг связи P — O.

Изучение $P_4O_6S_4$ методом электронной диффракции дало значение углов O — P — O, равное 101,5 ±1°, и O — P = S, равное 116,5° [3]. На основании этих данных для эфиров тиофосфорной кислоты была принята пирамидальная структура с углом S = P — O, равным 118—119°, и углом O — P — O, равным 100°. Для эфиров этилтиофосфиновой кислоты мы принимаем тоже пирамидальную структуру с углом O — P — O,

равным O — P — C, равным 100°, углом S — P — O, равным 118—119
так как замена алкоксильной группы на этильную не вносит больши
изменений в геометрическую структуру молекулы и не может сильно по
влиять на величину и направление дипольных моментов отдельных свя
зей.

Мы имели для измерения только два эфира этилтиофосфиновой кислоты
этиловый и н.пропиловый, приготовленные одним из нас и Ризположен
ским [4]. Дипольные моменты эфи
ров этилтиофосфиновой кислоты при
ведены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Формула вещества	Дипольный момент в D
1	$(C_2H_5O)_2-\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}-C_2H_5$	3,22
2	$(C_3H_7O)_2-\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}-C_3H_7\text{-}n$	2,95

Дипольные момент н. пропиловог
эфира несколько меньше, вероятно
вследствие недостаточной чистот
продукта, что отражается на моле
кулярной рефракции: найдено MR
57,80; вычислено MR 57,08.

Мы рассчитали дипольные момен
ты молекулярных моделей жестких
структур и с учетом вращения OR
групп вокруг связей P — O. На осно
вании сравнения экспериментальн
найденных величин дипольных мо
ментов с вычисленными для различных молекулярных моделей можн
заключить, что дипольные моменты жестких моделей 4,20 D для A_1
0,77 D для B_1 и 2,42 D для C_1 модели (фиг. 2) значительно отличаются о
экспериментально найденной величины. Дипольный момент молекулы, вы
численный с учетом возможного вращения двух OR-групп вокруг связе
P = O, равен 2,98 D и ближе всего подходит к экспериментально найден
ной величине. При вычислении дипольных моментов молекулярных модел
принимались следующие значения дипольных моментов отдельных свя
зей: P = S 3,6 D; P → O 1,2 D; R → O 1,12 D. [5]. Дипольный момен
связи P → C принимался равным 0,8 D, а направление — от фосфора
углероду.

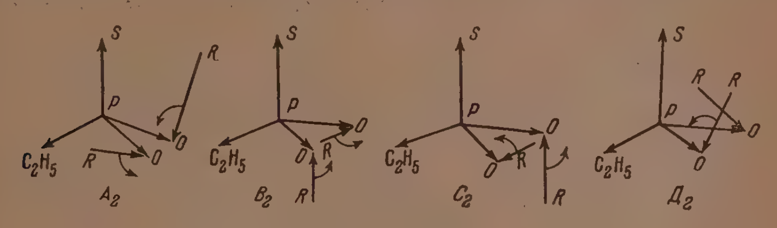
Фиг. 2

Для выяснения возможности свободного вращения двух OR-груп
вокруг связей P — O нами были рассмотрены межатомные расстояни
отдельных моделей при свободном вращении с учетом радиуса действия си
Ван-дер-Ваальса метильных и метиленных групп. Для эфиров этилтио
фосфиновой кислоты модель A_1 имеет наибольшее перекрывание сфер дей
ствия сил Ван-дер-Ваальса метильных групп и поэтому эта модель мал
вероятна для эфиров этилтиофосфиновой кислоты. Для эфиров этилтио
фосфиновой кислоты возможны модели B_1 и C_1, так как они не имеют пере
крывания сфер действия сил Ван-дер-Ваальса, а отсюда для эфиров этил
тиофосфиновой кислоты возможно только колебательное движение с ам
плитудой в 180°, при котором модель C_1 переходит в B_1 и снова в C_1. Ди
польный момент молекулярной модели эфира этилтиофосфиновой кислоты

вычисленный с учетом синхронного колебания двух OR-групп вокруг связей P — O, при котором группы OR занимают последовательно положения, обозначенные в модели C_1 и B_1 и снова C_1, равен 1,86 D и на 1,00 D отличается от экспериментально найденной величины.

Такое значительное отличие дипольного момента экспериментально найденного от вычисленного, с учетом парного синхронного движения двух OR-групп вокруг связи P — O, побудило нас рассмотреть дипольные моменты молекулярных моделей эфиров этилтиофосфиновой кислоты, при котором обе группы OR вращаются вокруг связей P — O синхронно, но в процессе движения во всех моделях занимают разное положение по отношению плоскости связи P = O.

Для эфиров этилтиофосфиновой кислоты можно представить следующие четыре модели (фиг. 3): A_2, B_2, C_2, $Д_2$.



Фиг. 3

Дипольный момент модели A_2 оказался равным 1,57 D, модели B_2 3,27 D, модели C_2 3,53 D и модели $Д_2$ 1,74 D. Дипольный момент молекулы эфира этилтиофосфиновой кислоты, вычисленный с учетом такого синхронного вращения OR-групп вокруг связи P — O, как среднее арифметическое μ моделей A_2, B_2, C_2, $Д_2$, равен 2,53 D и на 0,4 D отличается от экспериментально найденной величины.

На основании всего вышесказанного можно предполагать, что в эфирах этилтиофосфиновой кислоты полное свободное вращение невозможно, а возможно синхронное вращение групп OR вокруг связи P — O на 360°, которое изображается рядом моделей A_2, B_2, C_2, $Д_2$.

Продолжая далее изучать дипольные моменты фосфорорганических соединений, нам казалось интересным измерить дипольные моменты эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты с тем, чтобы определить величину и направление дипольного момента связи P — C_2H_5 в эфирах трихлорметилэтилфосфиновой кислоты. Эфиры трихлорметилэтилфосфиновой кислоты по своему строению и расположению дипольных моментов отдельных связей напоминают эфиры моноалкилфосфиновых кислот и отличаются от последних тем, что одна OR-группа в эфирах моноалкилфосфиновых кислот заменена на трихлорметильный радикал CCl_3.

Для эфиров моноалкилфосфиновых кислот нами была принята пирамидальная модель с углом O = P — O, равным 118—119°, и углом O — P — C, равным 100°, так как литературные данные электронографии указывают, что угол O — P — O равен углу O — P — C и каждый из них равен 100° [2]. Для эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты мы также принимаем пирамидальную структуру с углами O — P — O, равными 118°, и с углами O — P — C, равными 100°.

Результирующий момент молекулы эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты складывается из дипольного момента связи P = O, связи P → O, связи R → O, связи P — C_2H_5 и связи P — CCl_3. Дипольный момент связи P = O принимается равным 3,5 D, связи P — O равным 1,2 D, связи R — O равным 1,12 D. Дипольный момент связи P — C_2H_5 по аналогии с эфирами моноалкилфосфиновых кислот принимается равным 0,8 D и направление его — от фосфора к углероду. Дипольный момент

связи $P - CCl_3$ складывается из дипольного момента связи $P - C$ и момента связи $C - Cl_3$. Мы принимаем дипольный момент связи $P - C$ 0,8 D, а дипольный момент связи $C - Cl_3$ принимаем равным дипольному моменту связи $C - Cl$, т. е. 1,5 D. Так как оба дипольные момента лежат на одной прямой, дипольный момент связи $P - C - Cl_3$ равен 2,3 D.

Нами были измерены дипольные моменты трех эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты: метилового, этилового и пропилового и получены результаты, приведенные в табл. 3. Эфиры трихлорметилэтилфосфиновой кислоты были также синтезированы Ризположенским и любезно предоставлены нам для исследования [4].

Таблица 3

№ по пор.	Формула вещества	Дипольный момент в D
1	$C_2H_5-P(=O)(-OCH_3)-CCl_3$	3,20
2	$C_2H_5-P(=O)(-OC_2H_5)-CCl_3$	3,15
3	$C_2H_5-P(=O)(-OC_3H_7\text{-}n)-CCl_3$	3,29
4	$(C_2H_5O)_2-P(=O)-CCl_3$	3,25

Как видно из табл. 3, дипольные моменты эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты изменяются от 3,15 до 3,29 D, и средняя величина по ряду равна 3,21 D.

Нами были рассчитаны дипольные моменты молекулярных моделей жестких структур и моделей с учетом свободного вращения OR-групп, принимая дипольный момент связи $P \to C$ равным 0,8 D, а дипольный момент связи $P - CCl_3$ равным 2,3 D и направленным от фосфора к хлору. Дипольный момент жесткой структуры A_3 равен 3,51 D и B_3 2,71 D и отличается от экспериментально найденной величины, а дипольный момент модели с учетом свободного вращения OR-групп равен 2,33 D.

Если в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты принять направление дипольного момента связи $P - C - Cl_3$ от фосфора к углероду и хлору, дипольный момент связи $P \leftarrow C$ равным 0,8 D, то дипольный момент структуры A_3 равен 3,56 D, а структуры B_3 1,97 D. Дипольный момент молекулы с учетом свободного вращения OR-групп становится равным 3,27 D и почти равен экспериментально найденной величине (фиг. 4). Таким образом, если принять для эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты дипольный момент связи $P - C - Cl_3$, направленный от фосфора к углероду и хлору и равный 2,3 D, то дипольный момент, экспериментально найденный (3,21 D), ближе всего подходит к вычисленному при принятии дипольного момента связи $P - C$, равным 0,8 D и направленным от углерода к фосфору (3,27 D). Однако направление дипольного момента связи $P - C_2H_5$ от углерода к фосфору противоречит общему ходу смещения электронов в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты.

Фиг. 4

С другой стороны, дипольный момент трихлорметильного радикала можно вычислить из дипольного момента хлороформа, равного 1,15 D. Тогда дипольный момент CCl_3 равен 0,75 D с направлением от углерода

к хлору, а дипольный момент связи $P - C - Cl_3$ равен сумме дипольных моментов связей $P - C$ и $C - Cl_3$ и равен 1,6 D, если дипольный момент связи $P - C$ направлен от фосфора к углероду, и близок к нулю, если направление дипольного момента связи $P - C$ от углерода к фосфору.

Для определения величины и направления дипольного момента связи $P - C - Cl_3$ мы воспользовались дипольным моментом диэтилового эфира трихлорметилфосфиновой кислоты. Молекула диэтилового эфира трихлорметилфосфиновой кислоты по своему строению близка к эфирам фосфорной кислоты и отличается тем, что одна группа OR заменена трихлорметильным радикалом — CCl_3. Дипольный момент диэтилового эфира трихлометилфосфиновой кислоты был измерен нами и оказался равным 3,25 D.

Если принять дипольный момент связи $P - CCl_3$ равным 1,60 D и направленным от фосфора к углероду и хлору, то дипольный момент молекулы эфира трихлорметилфосфиновой кислоты с учетом свободного вращения OR-групп равен 2,55 D, что на 0,7 D меньше экспериментально найденной величины. Экспериментально найденная величина дипольного момента для диэтилового эфира трихлорметилфосфиновой кислоты (3,25D) соответствует вычисленной с учетом свободного вращения OR-групп только в том случае, если дипольный момент связи $P - CCl_3$ равен нулю или 4,15 D.

Нулевое значение дипольного момента связи $P - CCl_3$ может быть только в том случае, если дипольный момент связи $P - C$ равен 0,8 D и направлен от углерода к фосфору, а дипольный момент связи $C - Cl_3$ равен 0,8 D и направлен от углерода к хлору. Изменение электроотрицательности в связи $P - C$ от 2,1 до 2,5 D и для связи $C - Cl$ от 2,5 до 3,0 D почти одинаково и, несмотря на сильное смещение электронов, в связи $P = O$ и двух связях $P - O$ атом фосфора электроотрицателен в большей степени, чем атом C, в результате сильного смещения электронов в трех связях $C - Cl$.

Если принять, что дипольный момент связи $P \leftarrow C \rightarrow Cl_3$ равен нулю и в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты, то дипольный момент, экспериментально найденный (3,21 D), почти совпадает с вычисленным (3,05 D) при принятии пирамидальной модели для молекулы эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты. Дипольный момент связи $P - C_2H_5$ принимается равным 0,8 D и направлен от фосфора к углероду, а нерегулярная алкоксильная группа может иметь свободное вращение вокруг связи $P - O$.

Рассмотрение межатомных расстояний в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты показывает возможность свободного вращения OR-групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические константы и плотности моноэфиров этилфосфинистой кислоты, эфиров этилтиофосфиновой кислоты и эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты определялись в бензольных растворах при 25°. Дипольные моменты вычислялись по формуле:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{\infty} - P_{эл.} - P_{ат.}) \cdot 298},$$

где $P_{эл.}$ — приравнивалось MR и подсчитывалось по формуле Лорентц-Лоренца; $P_{ат.}$ равно 5% $P_{эл.}$. Вещества имели константы, приведенные в работе Арбузова и Ризположенского [2, 4]. Найденные значения диэлектрических констант, плотностей и поляризаций бензольных растворов различных концентраций для исследуемых веществ приведены в табл. 4—20.

связи P — CCl_3 складывается из дипольного момента связи P — C и момента связи C — Cl_3. Мы принимаем дипольный момент связи P — C 0,8 *D*, а дипольный момент связи C — Cl_3 принимаем равным дипольному моменту связи C — Cl, т. е. 1,5 *D*. Так как оба дипольные момента лежат на одной прямой, дипольный момент связи P — C — Cl_3 равен 2,3 *D*.

Нами были измерены дипольные моменты трех эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты: метилового, этилового и пропилового и получены результаты, приведенные в табл. 3. Эфиры трихлорметилэтилфосфиновой кислоты были также синтезированы Ризположенским и любезно предоставлены нам для исследования [4].

Таблица 3

№ по пор.	Формула вещества	Дипольный момент в *D*
1	$C_2H_5-P(=O)(-OCH_3)-CCl_3$	3,20
2	$C_2H_5-P(=O)(-OC_2H_5)-CCl_3$	3,15
3	$C_2H_5-P(=O)(-OC_3H_7\text{-}n)-CCl_3$	3,29
4	$(C_2H_5O)_2-P(=O)-CCl_3$	3,25

Как видно из табл. 3, дипольные моменты эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты изменяются от 3,15 до 3,29 *D*, и средняя величина по ряду равна 3,21 *D*.

Нами были рассчитаны дипольные моменты молекулярных моделей жестких структур и моделей с учетом свободного вращения OR-групп, принимая дипольный момент связи P → C равным 0,8 *D*, а дипольный момент связи P — CCl_3 равным 2,3 *D* и направленным от фосфора к хлору. Дипольный момент жесткой структуры A_3 равен 3,51 *D* и B_3 2,71 *D* и отличается от экспериментально найденной величины, а дипольный момент модели с учетом свободного вращения OR-групп равен 2,33 *D*.

Если в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты принять направление дипольного момента связи P — C — Cl_3 от фосфора к углероду и хлору, дипольный момент связи P ← C равным 0,8 *D*, то дипольный момент структуры A_3 равен 3,56 *D*, а структуры B_3 1,97 *D*. Дипольный момент молекулы с учетом свободного вращения OR-групп становится равным 3,27 *D* и почти равен экспериментально найденной величине (фиг. 4). Таким образом, если принять для эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты дипольный момент связи P — C — Cl_3, направленный от фосфора к углероду и хлору и равный 2,3 *D*, то дипольный момент, экспериментально найденный (3,21 *D*), ближе всего подходит к вычисленному при принятии дипольного момента связи P — C, равным 0,8 *D* и направленным от углерода к фосфору (3,27 *D*). Однако направление дипольного момента связи P — C_2H_5 от углерода к фосфору противоречит общему ходу смещения электронов в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты.

Фиг. 4

С другой стороны, дипольный момент трихлорметильного радикала можно вычислить из дипольного момента хлороформа, равного 1,15 *D*. Тогда дипольный момент CCl_3 равен 0,75 *D* с направлением от углерода

к хлору, а дипольный момент связи $P-C-Cl_3$ равен сумме дипольных моментов связей $P-C$ и $C-Cl_3$ и равен 1,6 D, если дипольный момент связи $P-C$ направлен от фосфора к углероду, и близок к нулю, если направление дипольного момента связи $P-C$ от углерода к фосфору.

Для определения величины и направления дипольного момента связи $P-C-Cl_3$ мы воспользовались дипольным моментом диэтилового эфира трихлорметилфосфиновой кислоты. Молекула диэтилового эфира трихлорметилфосфиновой кислоты по своему строению близка к эфирам фосфорной кислоты и отличается тем, что одна группа OR заменена трихлорметильным радикалом — CCl_3. Дипольный момент диэтилового эфира трихлометилфосфиновой кислоты был измерен нами и оказался равным 3,25 D.

Если принять дипольный момент связи $P-CCl_3$ равным 1,60 D и направленным от фосфора к углероду и хлору, то дипольный момент молекулы эфира трихлорметилфосфиновой кислоты с учетом свободного вращения OR-групп равен 2,55 D, что на 0,7 D меньше экспериментально найденной величины. Экспериментально найденная величина дипольного момента для диэтилового эфира трихлорметилфосфиновой кислоты (3,25D) соответствует вычисленной с учетом свободного вращения OR-групп только в том случае, если дипольный момент связи $P-CCl_3$ равен нулю или 4,15 D.

Нулевое значение дипольного момента связи $P-CCl_3$ может быть только в том случае, если дипольный момент связи $P-C$ равен 0,8 D и направлен от углерода к фосфору, а дипольный момент связи $C-Cl_3$ равен 0,8 D и направлен от углерода к хлору. Изменение электроотрицательности в связи $P-C$ от 2,1 до 2,5 D и для связи $C-Cl$ от 2,5 до 3,0 D почти одинаково и, несмотря на сильное смещение электронов, в связи $P=O$ и двух связях $P-O$ атом фосфора электроотрицателен в большей степени, чем атом C, в результате сильного смещения электронов в трех связях $C-Cl$.

Если принять, что дипольный момент связи $P \leftarrow C \rightarrow Cl_3$ равен нулю и в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты, то дипольный момент, экспериментально найденный (3,21 D), почти совпадает с вычисленным (3,05 D) при принятии пирамидальной модели для молекулы эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты. Дипольный момент связи $P-C_2H_5$ принимается равным 0,8 D и направлен от фосфора к углероду, а нерегулярная алкоксильная группа может иметь свободное вращение вокруг связи $P-O$.

Рассмотрение межатомных расстояний в молекуле эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты показывает возможность свободного вращения OR-групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические константы и плотности моноэфиров этилфосфинистой кислоты, эфиров этилтиофосфиновой кислоты и эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты определялись в бензольных растворах при 25°. Дипольные моменты вычислялись по формуле:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_\infty - P_{эл.} - P_{ат.}) \cdot 298},$$

где $P_{эл.}$ — приравнивалось MR и подсчитывалось по формуле Лорентц-Лоренца; $P_{ат.}$ равно 5% $P_{эл.}$. Вещества имели константы, приведенные в работе Арбузова и Ризположенского [2, 4]. Найденные значения диэлектрических констант, плотностей и поляризаций бензольных растворов различных концентраций для исследуемых веществ приведены в табл. 4—20.

Таблица 4

$C_2H_5-P(=O)(H)-OCH_3$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,004159	2,3339	0,8749	27,51	244,2
0,008762	2,3962	0,8764	28,63	232,1
0,01260	2,4533	0,8765	29,22	233,6
0,01554	2,4917	0,8782	29,72	226,0
0,01932	2,5575	0,8786	30,61	233,4
0,02192	2,6020	0,8798	31,17	234,4
0,00000	2,2725	0,8742	26,61	

$P_\infty = 235,00$; $P_{А+Э} = 26,80$; $P_{ор} = 208,20$; $\mu = 3,17\ D$

Таблица 5

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_2H_5$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002004	2,3077	0,8740	27,16	283,7
0,002911	2,3219	0,8743	27,38	276,5
0,004279	2,3456	0,8746	27,72	278,3
0,005486	2,3628	0,8750	27,97	268,0
0,007205	2,3888	0,8752	28,36	264,5
0,008754	2,4125	0,8754	28,70	270,1

$P_\infty = 285,0$; $P_{эл.} = 32,15$; $P_{ор} = 252,85$; $\mu = 3,48\ D$

Таблица 6

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_3H_7$-*n*

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,003298	2,3217	0,8741	27,39	255,4
0,003991	2,3334	0,8739	27,59	260,9
0,006106	2,3629	0,8749	28,02	251,5
0,008510	2,4033	0,8756	28,30	257,6
0,010150	2,4130	0,8754	28,78	237,8

$P_\infty = 274,00$; $P_{эл.} = 37,15$; $P_{ор} = 236,85$; $\mu = 3,37\ D$

Таблица 7

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_3H_7$-*i*

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002039	2,3032	0,8740	27,10	251,7
0,004723	2,3478	0,8742	27,80	270,7
0,002748	2,3158	0,8739	27,30	267,1
0,005482	2,3586	0,8749	27,94	263,0
0,006085	2,3684	2,8747	28,10	265,8
0,007248	2,3846	0,8750	28,35	261,6

$P_\infty = 270,0$; $P_{эл.} = 37,10$; $P_{ор} = 232,90$; $\mu = 3,34\ D$

Таблица 8

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_4H_9$-*n*

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001572	2,2999	0,8743	27,04	283,1
0,004244	2,3423	0,8745	27,71	279,7
0,002762	2,3178	0,8744	27,34	277,6
0,005079	2,3548	0,8742	27,93	279,6
0,007410	2,3934	0,8749	28,52	278,3
0,006648	2,3840	0,8749	28,36	281,7
0,000	2,2725	0,8734	26,64	

$P_\infty = 284,0$; $P_{А+Э} = 41,97$; $P_{ор} = 242,00$; $\mu = 3,41$ D

Таблица 9

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_4H_9$-*i*

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002289	2,3051	0,8743	27,15	243,2
0,00300	2,3169	0,8738	27,34	259,1
0,004785	2,3436	0,8745	27,75	258,2
0,005716	2,3559	0,8746	27,95	255,4
0,006073	2,3615	0,8747	28,01	252,1
0,008246	2,3821	0,8755	28,36	235,1

$P_\infty = 280,00$; $P_{А+Э} = 42,00$; $P_{ор} = 238,00$; $\mu = 3,38$ D

Таблица 10

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_6H_{13}$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002581	2,3147	0,8741	27,33	289,1
0,001408	2,2945	0,8736	26,95	282,9
0,002995	2,3215	0,8738	27,44	294,4
0,003828	2,3340	0,8737	27,65	290,1
0,005003	2,3550	0,8743	27,99	295,7
0,006636	2,3822	0,8746	28,41	292,2
0,0000	2,2725	0,8734	26,64	

$P_\infty = 286,0$; $P_{А+Э} = 51,74$; $P_{ор} = 234,26$; $\mu = 3,36$ D

Таблица 11

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_7H_{15}$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001721	2,2986	0,8738	27,07	277,9
0,003648	2,3301	0,8738	27,61	290,4
0,002285	2,3060	0,8738	27,19	266,8
0,004120	2,3365	0,8738	27,72	286,6
0,004665	2,3454	0,8739	27,86	286,7
0,006193	2,3696	0,8739	28,27	290,0

$P_\infty = 284,0$; $P_{А+Э} = 56,72$; $P_{ор} = 227,28$; $\mu = 3,33$ D

Таблица 12

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_8H_{17}$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001289	2,2938	0,8739	26,99	284,0
0,002151	2,3076	0,8739	27,23	310,0
0,002838	2,3149	0,8739	27,24	287,9
0,003944	2,3324	0,8739	27,59	280,6
0,004650	2,3435	0,8744	27,84	289,1
0,005333	2,3528	0,8744	27,99	284,9

$P_\infty = 284,00$; $P_{А+Э} = 61,62$; $P_{ор} = 222,38$; $\mu = 3,27$ D

Таблица 13

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_9H_{19}$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{11}	P_2
0,002737	2,3093	0,8734	27,29	303,5
0,001477	2,2955	0,8734	27,06	299,0
0,003587	2,3272	0,8734	27,62	295,3
0,004568	2,3417	0,8734	27,87	294,8
0,006518	2,3429	0,8734	28,44	300,4
0,005252	2,3568	0,8734	28,12	308,1
0,0000	2,2725	0,8734	26,64	—

$P_\infty = 299,0$; $P_{А+Э} = 66,49$; $P_{ор} = 232,51$; $\mu = 3,34$ D

Таблица 14

$C_2H_5-P(=O)(H)-OC_{10}H_{21}$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002243	2,3077	0,8736	27,17	302,5
0,001192	2,2921	0,8735	26,98	312,1
0,003384	2,3253	0,8735	27,58	305,3
0,003902	2,3308	0,8735	27,70	296,2
0,004411	2,3401	0,8735	27,85	305,7
0,005152	2,3570	0,8735	28,14	316,7

$P_\infty = 315,00$; $P_{А+Э} = 70,00$; $P_{ор} = 243,00$; $\mu = 3,42$ D

Таблица 15

$(C_2H_5O)_2-P(=S)-C_2H_5$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002147	2,3099	0,8740	27,24	304,1
0,004343	2,3372	0,8740	27,71	272,9
0,006183	2,3611	0,8750	28,09	260,5
0,007095	2,3769	0,8750	28,35	266,8
0,008473	2,3992	0,8761	28,66	265,9
0,0000	2,2725	0,8732	26,64	

$P_\infty = 273,00$; $P_{А+Э} = 50,00$; $P_{ор} = 223,00$; $\mu = 3,27$ D

Таблица 16

$(C_2H_5O)_2-P(=S)-C_2H_5$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001829	2,2938	0,8736	27,04	233,7
0,003598	2,3156	0,8743	27,39	233,5
0,004333	2,3248	0,8740	27,58	241,6
0,005933	2,3461	0,8748	27,95	243,9
0,007539	2,3668	0,8752	28,28	242,6
0,0000	2,2725	0,8732	26,65	

$P_\infty = 242,00$; $P_{А+Э} = 60,69$; $P_{ор} = 181,31$; $\mu = 2,95\ D$

Таблица 17

$C_2H_5-P(=O)(-CCl_3)-OCH_3$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,002836	2,3121	0,8757	27,31	257,5
0,001297	2,2910	0,8741	26,95	263,0
0,004144	2,3298	0,8770	27,58	250,3
0,005779	2,3543	0,8790	27,95	250,2
0,007616	2,3798	0,8803	28,36	251,8
0,0000	2,2725	0,8731	26,64	

$P_\infty = 261,0$; $P_{А+Э} = 48,22$; $P_{ор} = 212,78$; $\mu = 3,20\ D$

Таблица 18

$C_2H_5-P(=O)(-CCl_3)-OC_2H_5$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,003484	2,3241	0,8763	27,50	269,9
0,001403	2,2929	0,8744	26,96	259,6
0,004775	2,3422	0,8773	27,70	247,7
0,005885	2,3588	0,8787	27,98	255,4
0,006608	2,3694	0,8790	28,22	266,5
0,0000	2,2725	0,8732	26,64	

$P_\infty = 260,0$; $P_{А+Э} = 53,41$; $P_{ор} = 206,59$; $\mu = 3,15\ D$

Таблица 19

$C_2H_5-P(=O)(-CCl_3)-OC_3H_7\text{-}n$

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001593	2,2966	0,8745	27,07	282,9
0,002839	2,3168	0,8753	27,40	290,6
0,003958	2,3309	0,8769	27,62	271,3
0,004939	2,3490	0,8775	27,91	283,2
0,007142	2,3842	0,8796	28,48	284,0

$P_\infty = 283$, $P_{А+Э} = 57,78$; $P_{ор} = 225,22$; $\mu = 3,29\ D$

Таблица 20

$(C_2H_5O)_2-P(=O)-CCl_3$

Мол. вес 255,5; найдено MR 50; вычислено MR 50,25

c_2	ε_{12}	d_{12}	P_{12}	P_2
0,001463	2,2931	0,8755	26,97	272,8
0,002965	2,3142	0,8776	27,78	260,5
0,004159	2,3317	0,8785	27,62	270,4
0,005098	2,3465	0,8795	27,83	267,7
0,006071	2,3618	0,8807	28,08	269,2
0,007029	2,3704	0,8814	28,22	257,6
0,0000	2,2725	0,8744	26,64	

$P_\infty = 273,0$; $P_{A+Э} = 52,5$; $P_{op} = 220,5$; $\mu = 3,25$ D

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты метилового, этилового, н. пропилового, изопропилового, н. бутилового, изобутилового, гексилового, гептилового, октилового, нонилового, децилового эфиров этилфосфинистой кислоты. Среднее значение дипольного момента по ряду 3,35 D и превышает среднее значение для диалкилфосфористых кислот (3,08 D).

2. Измерены дипольные моменты этилового и н. пропилового эфиров этилтиофосфиновой кислоты (среднее значение дипольного момента 3,08 D), метилового, этилового и н. пропилового эфира трихлорметилэтилфосфиновой кислоты. Среднее значение для эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты 3,21 D.

3. Для всех соединений обсуждена геометрическая структура, величина и направление дипольных моментов отдельных связей.

4. Расчеты дипольных моментов эфиров трихлорметилэтилфосфиновой кислоты для различных моделей приводят к заключению о пирамидальной структуре эфиров со свободным вращением OR-группы, направлением дипольного момента связи P $\longrightarrow$ C в этильном радикале от фосфора к углероду и дипольном моменте $P \leftarrow C(\rightarrow Cl)_3$ (P ← C, C → Cl, C → Cl, C → Cl), равном нулю, за счет компенсации моментов связи $P \leftarrow C$ и $C \rightarrow Cl_3$.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 956.
2. Т. Г. Шавша, Ученые записки КГУ, Химия, 110, кн. 9, 84 (1950).
3. Hampson, A. J. Stosick, J. Am. Chem. Soc. 60, 1814 (1938).
4. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 854.
5. Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 795.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Б. А. АРБУЗОВ, К. В. НИКОНОРОВ, З. Г. ШИШОВА

ЭФИРЫ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬФОСФОРНОЙ И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Циклические эфиры фосфористой кислоты начали изучаться недавно. Начиная с 1945 г., А. Е. Арбузов с Зороастровой [1], а затем с Ризположенским [2] и Азановской [3] синтезировали и описали ряд хлорангидридов и эфиров этилен-, пропилен-, триметилен-, α-хлорпропиленгликольфосфористой кислоты. Эфиры же гликольфосфорных кислот до сих пор не изучались.

В настоящем сообщении приводятся результаты синтеза циклических эфиров пропиленгликольфосфорной и тиофосфорной кислот.

При действии хлорокиси фосфора на пропиленгликоль в присутствии связывающих хлороводород средств был синтезирован хлорангидрид пропиленгликольфосфорной кислоты. Аналогично, действием тиотрихлорфосфора на пропиленгликоль, был получен хлорангидрид пропиленгликольтиофосфорной кислоты:

$$POCl_3 + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HOCH \\ | \\ HOCH_2 \end{array} + 2C_5H_5N \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{array}\!\!\!\!> POCl + 2C_5H_5N \cdot HCl$$

$$PSCl_3 + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HOCH \\ | \\ HOCH_2 \end{array} + 2C_5H_5N \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{array}\!\!\!\!> PSCl + 2C_5H_5N \cdot HCl$$

Хлорангидриды пропиленгликольфосфорной и тиофосфорной кислот представляют собой бесцветные, дымящие на воздухе жидкости, напоминающие по свойствам хлорангидриды дипропилфосфорной и тиофосфорной кислот. Эти соединения значительно устойчивее соответствующих хлорангидридов фосфористой и тиофосфористой кислот. Будучи запаянными в стеклянные ампулы, они сохраняются без изменения длительное время. С холодной водой реагируют медленно, если же к воде прибавлено основание, реагируют энергично с сильным разогреванием.

Очистка синтезированных вышеприведенной реакцией хлорангидридов пропиленгликольфосфорной и тиофосфорной кислот затруднительна, особенно для первого соединения. При вакуум-перегонке происходит осмоление значительной части сырого продукта, а поэтому выход чистого хлорангидрида невысок. Дальнейшие синтезы циклических эфиров проводились с неперегнанным хлорангидридом пропиленгликольфосфорной кислоты.

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °С (р в ммрт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %	MR	
					найдено	вычислено
$CH_3-CH(O)-CH_2O>P(=O)Cl$	102—105 (4)	1,4210	1,4520	21	29,31	29,06
$CH_3-CH(O)-CH_2O>P(=S)Cl$	82—84 (3)	1,3902	1,5090	43,5	37,05	37,08

Циклические эфиры пропиленгликольфосфорной кислоты нами были синтезированы действием хлорангидрида пропиленгликольфосфорной кислоты на алкоголяты натрия или на спирты в присутствии пиридина по следующим уравнениям:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} > \underset{\underset{O}{\|}}{P}Cl + NaOR \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} > \underset{\underset{O}{\|}}{P}OR + NaCl$$

или

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} > \underset{\underset{O}{\|}}{P}Cl + HOR \xrightarrow{C_5H_5N} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHR \\ | \\ CH_2O \end{matrix} > \underset{\underset{O}{\|}}{P}OR + C_5H_5N \cdot HCl$$

В табл. 2 помещено 5 эфиров, полученных одним из указанных выше способов, эти соединения — бесцветные, либо светложелтые со слабым фруктовым запахом, жидкости; они вполне устойчивы к воде и как соединения, содержащие в своем составе пятивалентный фосфор, мало реакционноспособны.

Аналогичным образом, действием хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты на спирты в присутствии пиридина, диметиланилина или диэтиланилина были получены циклические эфиры пропиленгликольтиофосфорной кислоты по уравнению:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} > \underset{\underset{S}{\|}}{P}Cl + HOR \xrightarrow{C_5H_5N} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} > \underset{\underset{S}{\|}}{P}OR + C_5H_5N \cdot HCl.$$

В табл. 3 помещены константы 6 эфиров, полученных по этой реакции. Эти соединения представляют собой бесцветные, со слабым запахом, сильно преломляющие жидкости. Они, так же как и их кислородные аналоги, являются прочными и весьма устойчивыми соединениями.

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		P в %		Выход в %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH_3–CHO, CH_2O > $POCH_3$ (‖O)	114—118 (5)	1,4250	1,2734	30,55	30,47	19,92 19,40	20,4	33
CH_3–CHO, CH_2O > POC_2H_5 (‖O)	105—108 (3)	1,4265	1,2095	35,17	35,09	18,59 18,50	18,66	34
CH_3–CHO, CH_2O > POC_3H_7 (‖O)	116—118 (3)	1,4290	1,1623	39,98	39,71	17,0 16,6	17,2	34
CH_3–CHO, CH_2O > POC_4H_9 (‖O)	127—130 (3)	1,4312	1,1211	44,58	44,64	15,5	15,98	32,2
CH_3–CHO, CH_2O > POC_4H_9-изо (‖)	122—124 (3)	1,4310	1,1331	44,33	44,64	16,0 16,3	15,98	32,2

Все описанные нами соединения были испытаны на инсектицидность на амбарном долгоносике и показали действие в несколько раз меньшее, нежели тетраэтилпирофосфат и тетраэтилмонотиопирофосфат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение хлорангидрида пропиленгликольфосфорной кислоты. К смеси 22,8 г (0,3 мол.) пропиленгликоля, 89,4 г (0,6 мол.) диэтиланилина и 200 мл сухого этилового эфира при температуре в реакционной колбе —3,0° в течение 2 час. при перемешивании прибавлено 46,05 г (0,3 мол.) хлорокиси фосфора. Затем охлаждение убиралось и температура доводилась до комнатной. Эта операция занимала 2,5—3 часа. Образовавшаяся соль солянокислого диэтиланилина отфильтровывалась; от фильтрата отгонялся эфир и остаток перегонялся в вакууме. Выделен продукт в количестве 10 г (21% от теорет.) с т. кип. 102—105 (4 мм); d_4^{20} 1,4210; n_D^{20} 1,4520; найдено *MR* 29,31; вычислено для $C_3H_6O_3PCl$ *MR* 29,06.

Найдено %: P 19,3; 19,2
$C_3H_6O_3PCl$. Вычислено %: P 19,8

Получение хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, помещались тиотрихлорид фосфора, 68 г (0,4 мол.), пиридин, 63,5 г (0,8 мол.), и 300 мл сухого этилового эфира. К охлажденной до —3° смеси при непрерывном перемешивании в течение 60 мин. прибавлялось 30,5 г (0,4 мол.) пропиленгликоля. После того, когда рассчитанное количество пропиленгликоля было прибавлено, реакционная масса постепенно нагревалась до 35° и выдерживалась при этой температуре в течение 2 час. Полученная солянокислая соль пиридина отфильтровывалась (105 г); эфир удалялся и остаток (69 г) перегонялся в

Метиловый эфир пропиленгликольтиофосфорной кислоты — бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Найдено %: Р 18,45; 18,55
$C_4H_9O_3PS$. Вычислено %: Р 18,45

Получение этилового эфира пропиленгликольтиофосфорной кислоты. Реакция проводилась аналогично предыдущей. Из 4,6 г (1 моль) этилового спирта, 7,9 г пиридина (1 моль), 17,2 г (1 моль) хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты в среде сухого этилового эфира (70 мл) получено 10 г продукта (55% от теорет.) с т. кип. 107—108°; d_4^{20} 1,209; n_D^{20} 1,4770; найдено *MR* 42,52; вычислено для $C_5H_{11}O_3PS$ *MR* 42,58. Этиловый эфир пропиленгликольтиофосфорной кислоты—бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Найдено %: Р 17,25; 16,9
$C_5H_{11}O_3PS$. Вычислено %: Р 17,03

Получение пропилового эфира пропиленгликольтиофосфорной кислоты. Взято в реакцию 70 мл сухого этилового эфира, 6 г (1 моль) пропилового спирта, 7,9 г (1 моль) пиридина, 17,2 г (1 моль) хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты. Получен продукт в количестве 12 г (61% от теорет.) с т. кип. 110—112° (5 мм); d_4^{20} 1,187; n_D^{20} 1,4741; найдено *MR* 47,09; вычислено для $C_6H_{13}O_3PS$ *MR* 47,20.

Найдено %: Р 16,1; 15,9
$C_6H_{13}O_3PS$. Вычислено %: Р 15,8

Вещество представляет собой бесцветную жидкость с неприятным запахом.

Получение изопропилового эфира пропиленгликольтиофосфорной кислоты. Из 6 г (1 моль) изопропилового спирта, 7,9 г (1 моль) пиридина, 17,25 г хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты, 70 мл сухого этилового эфира получен продукт в количестве 6,5 г с т. кип. 104—106° (3 мм); d_4^{20} 1,188; n_D^{20} 1,4740; найдено *MR* 46,50; вычислено для $C_6H_{13}O_3PS$ *MR* 47,20. Эфир — бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Найдено %: Р 15,92; 16,14
$C_6H_{13}O_3PS$. Вычислено %: Р 15,8

Получение бутилового эфира пропиленгликольтиофосфорной кислоты. Взято в реакцию 7,4 г (1 моль) н. бутилового спирта, 7,9 г (1 моль) пиридина, 17,25 г (1 моль) хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты, 70 мл сухого эфира. Выделен продукт в количестве 11 г (52,4 от теорет.) с т. кип. 114—116° (3 мм); d_4^{20} 1,1435; n_D^{20} 1,4730; найдено *MR* 51,50; вычислено для $C_7H_{15}O_3PS$ *MR* 51,81.

Найдено %: Р 14,72; 15,05
$C_7H_{15}O_3PS$. Вычислено %: Р 14,78

Бутиловый эфир пропиленгликольтиофосфорной кислоты — бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Получение изобутилового эфира пропиленгликольтиофосфорной кислоты Из 7,4 г (1 моль) изобутилового спирта, 7,9 г (1 моль) пиридина, 17,25 (1 моль) хлорангидрида пропиленгликольтиофосфорной кислоты, 70 мл сухого этилового эфира было получено 8 г (38% от теорет.) продукта с т. кип. 112—115° (3 мм); d_4^{20} 1,138; n_D^{20} 1,4720; найдено *MR* 51,65; вычислено для $C_7H_{15}O_3PS$ *MR* 51,81. Изобутиловый эфир — бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Найдено %: Р 14,89; 14,88
$C_7H_{15}O_3PS$. Вычислено %: Р 14,78

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие хлорокиси фосфора и тиотрихлорида фосфора на пропиленгликоль в присутствии связывающих хлороводород средств. Синтезированы хлорангидриды пропиленгликольфосфорной и пропиленгликольтиофосфорной кислот.

2. Действием хлорангидридов пропиленгликольфосфорной и пропиленгликольтиофосфорной кислот на алкоголяты натрия или на спирты в присутствии пиридина синтезировано 12 новых смешанных циклических эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
7.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 770.
2. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 208.
3. А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 5, 473.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и О. Д. САМОЙЛОВА

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ НА ЭФИРЫ СУРЬМЯНИСТОЙ И ТИОСУРЬМЯНИСТОЙ КИСЛОТ

Как было показано А. Е. Арбузовым [1], полные эфиры фосфористой кислоты при действии галоидных алкилов перегруппировываются в эфиры алкилфосфиновых кислот:

$$R_1X + P(OR)_3 \rightarrow \begin{matrix} R_1 & & OR \\ & P & -OR \\ X & & OR \end{matrix} \rightarrow R'-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR)_2 + RX$$

Камаю [2] не удалось осуществить аналогичную перегруппировку для эфиров мышьяковистой кислоты. При действии галоидных алкилов на эфиры мышьяковистой кислоты им были получены кристаллические вещества, отвечающие по анализу продуктам присоединения галоидного алкила к мышьяковистому эфиру. Ближе эти продукты Камаем исследованы не были.

Опыты по действию галоидных алкилов на эфиры сурьмянистой кислоты не описаны. Занимаясь изучением эфиров сурьмянистой кислоты [3], мы произвели опыты действия галоидных алкилов на сурьмянистые эфиры и получили несколько неожиданные результаты. В результате взаимодействия были получены простой эфир и диалкоксигалоидстибин. Реакцию можно представить следующей схемой:

$$(RO)_3Sb + R'X \longrightarrow \begin{matrix} (RO)_2 & & X \\ & Sb & \\ \boxed{RO} & & \boxed{R'} \end{matrix} \longrightarrow ROR' + (RO)_2SbX$$

Реакция проходит не гладко и сопровождается выделением трехокиси сурьмы, металлической сурьмы и в случае иодистых алкилов — иода. Полученные таким образом диалкоксигалоидстибины представлены в таблице.

$(RO)_2SbX$	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	Количество Sb в %	
				найдено	вычислено
$(C_2H_5O)_2SbJ$	72—76	—	—	36,33	35,95
$(C_2H_5O)_2SbBr$	66—67	113—115 (5)	—	42,09	41,73
$(n\text{-}C_4H_9O)_2SbJ$		161—163 (10)	1,6481	30,75	30,85
$(n\text{-}C_4H_9O)_2SbBr$		149—150 (6)	1,5931	35,54	35,01
$(i\text{-}C_5H_{11}O)_2SbJ$		155—156 (4)	1,6315	28,91	28,79
$(i\text{-}C_5H_{11}O)_2SbBr$		146—148 (5)	1,5559	31,88	32,37

Диалкоксигалоидстибины синтезировались нами также иным путем — действием галоидного ацетила на сурьмянистые эфиры. Кабачник, Дивинский и Сидоренко [4] показали, что в случае эфиров тритиофосфористой кислоты действие галоидных алкилов может протекать иначе. В результате реакции получаются галоидангидриды эфиров дитиофосфористых кислот и отщепляется тиоэфир. Течение реакции Кабачник с сотрудниками объясняют образованием в качестве промежуточного продукта сульфониевого соединения:

$$(RS)_3P + R'X \rightarrow \begin{matrix} RS & & & R \\ & \diagdown & & \diagup \\ & P & - & S \\ & \diagup & \diagup & \diagdown \\ RS & & X & R' \end{matrix} \rightarrow (RS)_2PX + R - S - R'.$$

Интересно было изучить взаимодействие галоидных алкилов с эфирами тритиосурьмянистой кислоты. Поставленные нами опыты показали, что реакция галоидных алкилов с тритиосурьмянистыми эфирами протекает значительно легче, чем с сурьмянистыми эфирами, и в результате образуется галоидангидрид эфира дитиосурьмянистой кислоты и соответствующий сульфид:

$$(RS_3)\,Sb + R'X \rightarrow (RS)_2\,SbX + R - S - R'.$$

Таким путем были получены следующие соединения:

$(C_2H_5S)_2\ Sb\,J$ с т. кип. 161—162° (7 мм); d_4^{20} 2,2030

$(C_2H_5S)_2\ Sb\,Br$ с т. кип. 151—152° (8 мм); d_4^{20} 2,1090

Отщепление простого эфира при действии галоидопроизводных на эфиры сурьмянистой кислоты не ограничивается простыми галоидными алкилами. Так, нами было показано, что при действии хлорметилбутилового эфира на трибутиловый эфир сурьмянистой кислоты чрезвычайно легко и гладко отщепляется дибутиловый ацеталь формальдегида и образуется дибутоксихлорстибин, полученный нами ранее действием хлористого ацетила на бутиловй эфир сурьмянистой кислоты [3]

$$(C_4H_9O)_3\,Sb + ClCH_2OC_4H_9 \rightarrow (C_4H_9O)_2\,SbCl + C_4H_9OCH_2OC_4H_9.$$

Эта реакция может идти и дальше. Так, при действии бутилхлорметилового эфира на дибутоксихлорстибин легко отщепляется дибутилформаль и образуется бутоксихлорстибин

$$(C_4H_9O)_2\,SbCl + ClCH_2OC_4H_9 \rightarrow (C_4H_9O)\,SbCl_2 + C_4H_9OCH_2OC_4H_9.$$

Эфиры галоидокислот вступают в аналогичную реакцию с сурьмянистыми эфирами.

При действии бромуксусного эфира на триэтиловый эфир сурьмянистой кислоты нами был получен диэтоксибромстибин и эфир этоксиуксусной кислоты:

$$(C_2H_5O)_3\,Sb + BrCH_2COOC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5O)_2\,SbBr + C_2H_5OCH_2COOC_2H_5.$$

Реакцию взаимодействия эфиров сурьмянистой кислоты с галоидопроизводными можно представить с промежуточным образованием как производных пятивалентной сурьмы

$$(C_2H_5O)_3\,Sb: + RX = [(C_2H_5O)_3\overset{\oplus}{Sb}R]\,\overset{\ominus}{X},$$

так и соединений оксониевого типа:

$$\left[(C_2H_5O)_2\,Sb - \underset{\diagup R}{\overset{\oplus}{O}} - C_2H_5\right]\overset{\ominus}{X}.$$

Косвенные подтверждения возможности прохождения реакции по второму направлению, нам казалось, можно получить при опытах действия α-галоидоэфиров на эфиры иных, нежели сурьмянистая, кислот

$$(RO)_2Si(OR)_2 + ROCH_2Cl \rightarrow \left[(RO)_2Si(OR)\overset{\oplus}{O}(R)(CH_2OR') \right] \overset{\ominus}{Cl} \rightarrow (RO_3)SiCl + ROCH_2OR'$$

Однако опыт показал, что даже в очень жестких условиях при длительном нагревании при температуре 250—260° хлорметилметилового эфира с тетраэтилсиликатом взаимодействия не происходит. Полученные данные говорят скорее против оксониевой схемы. Однако проводить близкую аналогию между ортокремневым эфиром и эфиром сурьмянистой кислоты следует с осторожностью. С другой стороны, при принятии схемы присоединения галоидного алкила к сурьме образование простого эфира с радикалом галоидопроизводного требует перехода радикала от сурьмы к кислороду.

Все сказанное заставляет нас считать вопрос о механизме изложенных в настоящей статье реакций открытым и требующим дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение изоамилового эфира сурьмянистой кислоты. Взято в колбу системы А. Е. Арбузова 7 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 7,5 г изоамилового спирта из сивушных масел. При 110—120° происходит отгонка этилового спирта (т. кип. 78—84°) в количестве 3,6 г. Перегонка в вакууме дала фракцию (7,2 г) с т. кип. 150,5—151° (3 мм); d_4^{20} 1,189; n_d^{20} 1,4764.

Найдено %: Sb 31,54
$C_{15}H_{33}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 31,03

Действие иодистого метила на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. 15 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 8,3 г иодистого метила нагревались в запаянной трубке в течение 3 час. при 130—135°. Содержимое трубки после нагревания представляло жидкость с кристаллическим продуктом, который был отфильтрован. При вскрытии трубки было небольшое давление. Фильтрат разгонялся. Получено вещество с т. кип. 95—96° (11 мм) в количестве 5,1 г. Фракция является не вошедшим в реакцию этиловым эфиром сурьмянистой кислоты. Кристаллический продукт имеет т. пл. 72—76°; выход 8,3 г (61,5% на вошедший в реакцию сурьмянистый эфир).

Найдено %: Sb 36,92; 37,08
$C_4H_{10}O_2JSb$. Вычислено %: Sb 35,95

Действие иодистого этила на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. 15 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 9,1 г иодистого этила нагревались в запаянной трубке в течение 2,5 час. при 170—180°. Кристаллический продукт, выделившийся в результате реакции, отфильтрован, промыт эфиром. Фильтрат разгонялся. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 33—40; 2,3 г (этиловый эфир)
Фр. II, т. кип. 90—92° (7 мм); 6,1 г (этиловый эфир сурьмянистой кислоты)

В трубке остается налет металлической сурьмы, иод и трехокись сурьмы.

Кристаллический продукт имеет т.пл. 71—76°; выход 6,4 г (55,6% на вошедший в реакцию этиловый эфир сурьмянистой кислоты).

Найдено %: Sb 36,75; 36,33
$C_4H_{10}O_2JSb$. Вычислено %: Sb 35,95

Действие бромистого этила на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. 15 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 6,4 г бромистого этила нагревались в запаянной трубке в течение 4 час. при 190—195°. Кристаллический продукт, выделившийся в результате реакции, отфильтрован, промыт эфиром. На стенках трубки налет сурьмы, иод, трехокись сурьмы. При разгонке получены:

Фр. I, т. кип. 34—40°; 2,1 г (этиловый эфир)
Фр. II, т. кип. 79—81° (3 мм); 2,8 г (этиловый эфир сурьмянистой кислоты)
Фр. III, т. кип. 109—111° (3 мм); 2,1 г (кристаллический продукт с т. пл 66—67°; выход 4,7 г, 48% от теорет.)

Найдено %: Sb 42,09; 42,36
$C_4H_{10}O_2BrSb$. Вычислено %: Sb 41,73

Действие бромистого н.-пропила на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. 15 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 7,2 г бромистого н.-пропила нагревали в запаянной трубке в течение 6 час. при 200—205°. Кристаллический продукт, выделившийся в результате реакции, отфильтрован, промыт эфиром. Фильтрат разгонялся.

Фр. I, т. кип. 60—63°; 2,4 г
Фр. II, т. кип. 70—72°; 1,8 г (не вошедший в реакцию бромистый пропил)
Фр. III. т. кип. 80—82° (3 мм); 4,6 г (этиловый эфир сурьмянистой кислоты)
Фр. IV, т. кип. 108—111° (3 мм); 2,6 г; т. пл. 65—66°

На стенках трубки налет трехокиси сурьмы. Фракция I была перегнана вторично и имела т. кип. 62—63°; n_d^{20} 1,3739; является этилпропиловым эфиром. Литературные данные [6]: т. кип. 63,6°; n_d^{20} 1,36948. Выход кристаллического продукта 3,3 г; 29% от теорет. По физическим константам является диэтоксибромстибином, полученным действием бромистого этила на триэтоксистибин.

Действие иодистого метила на н-бутиловый эфир сурмянистой кислоты. 15 г н.-бутилового эфира сурьмянистой кислоты и 6,2 г иодистого метила нагревали в запаянной трубке в течение 3,6 час. при 185—190°. Продукты реакции при разгонке дали:

Фр. I, т. кип. 68—72°; 2,9 г
Фр. II, т. кип. 138—160° (8 мм); несколько капель
Фр. III, т. кип. 161—163° (8 мм); 8,2 г; d_4^{20} 1,6481; выход 54%

На стенках трубки, в колбе, остается налет сурьмы, иода, трехокиси сурьмы. Фракция I была перегнана вторично и имела т. кип. 70—71°; n_d^{20} 1,3793; является метилбутиловым эфиром. Литературные данные [7]: т. кип. 70,3; n_d^{20} 1,3720. Фракция III представляет красноватую жидкость.

Найдено %: Sb 31,21; 30,75
$C_8H_{18}O_2JSb$. Вычислено %: Sb 30,85

Действие бромистого этила на бутиловый эфир сурьмянистой кислоты. 10,5 г н. бутилового эфира сурьмянистой кислоты и 3,7 г бромистого этила нагревались в течение 12 час. при 200—210°. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 90—96°; 2,1 г
Фр. II, т. кип. 149—150° (6 мм); 5,2 г; d_4^{20} 1,5931; выход 49,9%

На стенках трубки, в колбе, остается трехокись сурьмы. Фракция I была перегнана и имела т. кип. 92—93°; n_d^{20} 1,3705; является этилбутиловым эфиром. Литературные данные [8]: т. кип. 91,4°. Фракция II представляет собой густую жидкость, легко гидролизующуюся на воздухе.

Найдено %: Sb 35,54; 35,78
$C_8H_{18}O_2Br\,Sb$. Вычислено %: Sb 35,01

Действие иодистого метила на изоамиловый эфир сурьмянистой кислоты. 8 г изоамилового эфира сурьмянистой кислоты и 3 г иодистого ме-

тила нагревались в запаянной трубке в течение 6 час. при 185—200°. Продукты реакции разгонялись.

Фр. I, т. кип. 87—92°; 1,9 г
Фр. II, т. кип. 142—150° (4 мм); несколько капель
Фр. III, т. кип. 155—156° (4 мм); d_4^{20} 1,6315; 3,8 г; выход 43,2%

На стенках трубки, в колбе, остается иод, сурьма, трехокись сурьмы. Фракция I была перегнана еще раз и имела т. кип. 90—91°; n_d^{20} 1,3895; является метилизоамиловым эфиром. Литературные данные [9]: т. кип. 91°. Фракция III представляет красноватую жидкость, легко гидролизующуюся на воздухе.

Найдено %: Sb 28,91; 28,61
$C_{10}H_{22}O_2JSb$. Вычислено %: Sb 28,79

Действие бромистого этила на изоамиловый эфир сурьмянистой кислоты. 11 г изоамилового эфира сурьмянистой кислоты и 3,2 г бромистого этила нагревались в запаянной трубке в течение 9 час. при 185—210°. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 109—112°; 2,8 г
Фр. II, т. кип. 146—148° (5 мм); d_4^{20} 1,5559; 4,5 г; выход 42%

На стенках трубки, в колбе, остается трехокись сурьмы. Фракция I была перегнана вторично и имела т. кип. 111—112°; n_d^{20} 1,3923; является этилизоамиловым эфиром. Литературные данные [10]: т. кип. 112°. Фракция II представляет густую жидкость, легко гидролизующуюся на воздухе.

Найдено %: Sb 31,88; 31,79
$C_{10}H_{22}O_2BrSb$. Вычислено %: Sb 32,37

Действие хлористого гексила на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. 7,5 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 3,4 г хлористого н.-гексила нагревались в запаянной трубке в течение 8 час. при 200—215° и даже до 250°. Взаимодействия между указанными соединениями не происходит.

Действие иодистого метила на этиловый эфир тритиосурьмянистой кислоты. 10 г этилового эфира тритиосурьмянистой кислоты и 4,8 г иодистого метила нагревались в течение 2,5 час. при 80—85°. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 67—70°; 2,1 г
Фр. II, т. кип. 144—155° (9 мм); 0,6 г
Фр. III, т. кип. 162—163° (8 мм); d_4^{20} 2,2030; 3,2; выход 26,4%

На стенках трубки, в колбе остается сурьма, сера, иод. Фракция I перегнана вторично и имела т. кип. 66—68°; n_d^{20} 1,4410; является метилтиоэтиловым эфиром. Литературные данные [11]: т. кип. 66,5—67,5°. Фракция III представляет красноватую жидкость с неприятным запахом, на воздухе легко гидролизуется.

Найдено %: Sb 32,51; 33,14
$C_4H_{10}S_2JSb$. Вычислено %: Sb 32,85

Действие иодистого этила на этиловый эфир тритиосурьмянистой кислоты. 10 г этилового эфира тритиосурьмянистой кислоты и 6,1 г иодистого этила нагревались в запаянной трубке при 75—80° в течение 1,5 час. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 90—94°; 3,3 г
Фр. II, т. кип. 151—160° (7 мм); 0,6 г
Фр. III, т. кип. 161—162° (7 мм); d_4^{20} 2,2028; 5,6 г; выход 46,0%

На стенках трубки, в колбе, остается сера, иод, сурьма. Фракция I перегонялась вторично и имела т. кип. 92—93°; n_d^{20} 1,4476; является ди-

этилсульфидом. Литературные данные [12]: т. кип. 92,2—93°; n_d^{20} 1,4423. Фракция III является иодангидридом этилового эфира дитиосурьмянистой кислоты.

Действие бромистого этила на этиловый эфир тритиосурьмянистой кислоты. 10,5 г этилового эфира тритиосурьмянистой кислоты и 3,9 г бромистого этила нагревались в запаянной трубке в течение 3 час. при 70—75°. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 90—94°, 2,8 г
Фр. II, т. кип. 151—152° (8 мм); d_4^{20} 2,1090; 5,2 г; выход 46,8%

Фракция I была перегнана вторично и имела т. кип. 92—93; n_d^{20} 1,4452; является диэтиловым тиоэфиром. Фракция II представляет желтоватую жидкость с неприятным запахом, на воздухе легко гидролизуется.

Найдено %: Sb 38,22; 38,24
$C_4H_{10}S_2BrSb$. Вычислено %: Sb 37,61

Действие хлорметилбутилового эфира на бутиловый эфир сурьмянистой кислоты. Взято в колбу системы А. Е. Арбузова 9 г бутилового эфира сурьмянистой кислоты и медленно добавляется 3,2 г хлорметилбутилового эфира; происходит разогревание. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 65—70° (11 мм); 3,9 г
Фр. II, т. кип. 148—149° (11 мм); d_4^{20} 1,5073; 6,5 г; выход 82%

Фракция I была перегнана вторично и имела т. кип. 67° (11 мм); d_4^{2} 0,8362; n_d^{20} 1,4075; является дибутилацеталем формальдегида. Литературные данные [13]: т. кип. 180,5—181°; d_4^{20} 0,8366; n_d^{20} 1,4072. Фракция II является дибутоксихлорстибином. Литературные данные [3]: т. кип. 150—151° (13 мм).

Действие хлорметилбутилового эфира на хлордибутоксистибин. В колбу системы Кляйзена помещалось 5,2 г дибутоксихлорстибина и медленно добавлялось 2,1 г хлорметилбутилового эфира; происходит разогревание. Вся реакционная масса при остывании закристаллизовалась. Продукты реакции разгонялись:

Фр. I, т. кип. 66—69° (11 мм); 2,4 г
Фр. II, т. кип. 124—126°; т. пл. 84—85°; 3,9 г; выход 86%

Фракция I была вновь перегнана и имела т. кип. 67° (11 мм), n_d^{20} 1,4076; d_4^{20} 0,8360; является дибутиловым ацеталем формальдегида. Фракция II является дихлорбутоксистибином. Литературные данные [3]: т. кип. 125—126 (11 мм); т. пл. 83—85°.

Действие этилового эфира бромуксусной кислоты на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. 10 г этилового эфира сурьмянистой кислоты и 6,5 г этилового эфира бромуксусной кислоты нагревались в запаянной трубке 12 час. при 160—170°. При остывании выпадает кристаллическое вещество. Продукты реакции подвергались разгонке:

Фр. I, т. кип. 50—62° (12 мм)
Фр. II, т. кип. 95—98° (12 мм); 2,1 г (этиловый эфир сурьмянистой кислоты)
Фр. III, т. кип. 125—126° (12 мм); т. пл. 67—69°; 6,2 г; выход 66,6%

Фракция I была перегнана вторично и имела т. кип. 52—54° (12 мм); d_4^{20} 0,9780; n_d^{20} 1,4092. Литературные данные [14]: т. кип. 158° (752 мм); d_4^{25} 0,9754. Фракция III является бромдиэтоксистибином.

Действие хлорметилметилового эфира на этиловый эфир ортокремневой кислоты. 15 г этилового эфира ортокремневой кислоты и 5,8 г хлорметилметилового эфира нагревались в запаянной трубке в течение 36 час. при 250—260°. При разгонке продуктов реакции вернулись исходные вещества. Часть хлорметилметилового эфира разложилось.

ВЫВОДЫ

1. При действии галоидных алкилов на эфиры сурьмянистой кислоты происходит с отщеплением простых эфиров образование диалкоксигалоидстибинов. Таким путем получены диэтокси-, дибутокси-, диизоамилоксибромстибины и диэтокси-, дибутокси-, диизоамилоксииодстибины.

2. При действии алкилхлорметиловых эфиров на сурьмянистые эфиры легко происходит выделение соответствующих формалей и образование алкоксихлорстибинов

$$(RO)_3Sb + CH_2Cl - OR' \rightarrow (RO)_2SbCl + ROCH_2OR'.$$

$$(RO)_2SbCl + CH_2Cl - OR' \rightarrow (RO)SbCl_2 + ROCH_2OR'.$$

3. Галоидные алкилы легко реагируют с эфирами тритиосурьмянистой кислоты с образованием диалкилсульфида и галоидангидридов эфиров дитиосурьмянистой кислоты. Получены бромангидрид диэтилового эфира дитиосурьмянистой кислоты и соответствующий иодангидрид.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов. О строении фосфористой кислоты и ее производных. СПб., 1905.
2. Г. Х. Камай, ЖОХ 17, 553 (1947).
3. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 551; Б. А. Арбузов и О. Д. Самойлова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 717.
4. М. И. Кабачник, А. Ф. Дивинский и В. В. Сидоренко, ДАН 60, 999 (1948).
5. M. Rohmer u. H. Schmidt, Ber. 34, 1565 (1901); Ann. 421, 245 (1920).
6. J. W. Brühl, Ann. 200, 177 (1879).
7. P. Dobriner, Ann. 243, 3 (1888).
8. A. Liben u. A. Rossi, Ann. 158, 168 (1871).
9. R. Schiff, Ber. 19, 561 (1886).
10. A. Williamson, Ann. 81, 79 (1852).
11. P. Klasson, Ber. 20, 3413 (1887).
12. R. Nasini, Ber. 15, 2882 (1882).
13. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 3, 321
14. M. H. Palomaa, C. 1913, II, 1959.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Н. П. БОГОНОСЦЕВА

ОБ АНОМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ДИЭТИЛФОСФОРИСТОГО НАТРИЯ И ТРИЭТИЛФОСФИТА С НЕКОТОРЫМИ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ

В 1929 г. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов [1] обнаружили, что реакция диэтилфосфористого натрия с хлористым и бромистым трифенилметилом протекает различно. С хлористым трифенилметилом образуется нормальный продукт реакции эфир трифенилметилфосфиновой кислоты, с бромистым трифенилметилом — свободный радикал трифенилметил.

Позднее нами [2] было показано, что дифенилхлорметан и дифенилбромметан с диэтилфосфористым натрием ведут себя аналогично. С хлоридом образуется эфир дифенилметилфосфиновой кислоты, с бромидом — тетрафенилэтан. С галоидным бензилом эта разница в поведении галоидопроизводных стирается и при взаимодействии с хлоридом, бромидом и иодидом получается эфир бензилфосфиновой кислоты. Реакции удвоения радикалов при действии диэтилфосфористого натрия на галоидопроизводные наблюдались и в других случаях. А. Е. Арбузовым и Абрамовым [3] было найдено, что при действии диэтилфосфористого натрия на броммалоновый эфир образуется этантетракарбоновый эфир. Шаван [4] показал, что удвоение радикалов происходит при действии диэтилфосфористого натрия на эфиры галоидозамещенных кислот.

Нами были изучены реакции взаимодействия диэтилфосфористого натрия и триэтилфосфита с галоидопроизводными различных типов с целью детально изучить аномальное протекание реакции с диэтилфосфористым натрием и, тем самым, ближе подойти к выяснению причин такого поведения диэтилфосфористого натрия и галоидопроизводного при реакциях двойного обмена. Как показали опыты, динафтилхлорметан и динафтилбромметан, 9-хлор- и 9-бромфлюорен не реагируют с диэтилфосфористым натрием даже при нагревании до 140°. Интересные результаты получены с 9, 10-дибромидом фенантрена и диэтилфосфористым натрием в эфирной среде: выделен с выходом 90% фенантрен. Аналогичная картина получена при взаимодействии фенантрендибромида с триэтилфосфитом. В этом случае также выделен фенантрен с выходом выше 90%. Фосфорная часть продуктов реакции подробно не исследовалась. Были выделены фракции, близко подходящие по константам к диэтилфосфористой кислоте.

Указанные реакции можно представить следующим образом: диэтилфосфористый натрий и триэтилфосфит играют роль акцептора брома; образуется бирадикал, который стабилизируется в фенантрен

$$C_{12}H_8(CHBr)_2 + 2NaOP(OC_2H_5)_2 = 2NaBr + \left[C_{12}H_8(CH\cdots)_2\right] \rightarrow C_{14}H_{10} + [PO(OC_2H_5)_2]_2$$

Реакция дибромида протекает наподобие реакции тетраметилэтилендибромида с диэтилфосфористым натрием, который при этом дает тетраметилэтилен [2].

Диэтилфосфористая кислота могла образоваться за счет гидролиза субфосфорного эфира. Образование диэтилфосфористой кислоты при реакции с триэтилфосфитом пока неясно

$$\text{CHBr, CHBr} + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow \;\; + [Br_2P(OC_2H_5)_3].$$

Совершенно неожиданные результаты были получены нами при взаимодействии диэтилфосфористого натрия или триэтилфосфита с дибензоилбромметаном и трибензоилбромметаном. Основными продуктами реакции в обоих случаях оказались соответственно дибензоилметан и трибензоилметан. При перегонке фосфорсодержащей части продуктов реакции в обоих случаях был выделен продукт, по константам и анализу отвечающий триэтилфосфату.

Механизм этой реакции восстановления — окисления нельзя считать выясненным. При настоящей стадии исследования наиболее вероятной нам кажется радикальная схема реакции:

$$2(C_6H_5CO)_2CHBr + 2NaOP(OC_2H_5)_2 \rightarrow 2(C_6H_5CO)_2C\overset{H}{\diagup} + 2NaBr + [OP(OC_2H_5)_2]_2.$$

Образующийся радикал дибензоилметил реагирует с растворителем — эфиром, отнимая водород и восстанавливаясь до дибензоилметана. Возможен второй путь образования дибензоилметана за счет диспропорционирования дибензоилметила. Однако в этом случае должен образоваться тетрабензоилэтилен, обнаружить который не удалось.

Образование фосфорного эфира неясно. Следует указать, что при действии хлора на диэтилфосфористый натрий, наряду с другими продуктами, также образуется триэтилфосфат [5].

Реакция образования дибензоилметана при взаимодействии бромида с триэтилфосфитом идет без растворителя. Ход реакции может быть изображен следующим образом:

$$2(C_6H_5CO)_2CHBr + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5CO)_2CH\cdots + [BrP(OC_2H_5)_3].$$

Восстановление дибензоилметила в этом случае следует предполагать за счет водородов триэтилфосфита. Аналогичное течение реакции наблюдалось при взаимодействии диэтилфосфористого натрия или триэтилфосфита с трибензоилбромметаном:

$$(C_6H_5CO)_3CBr + NaOP(OC_2H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5CO)_3C\cdots \rightarrow (C_6H_5CO)_3CH.$$

Восстановление и в этом случае должно, очевидно, происходить за счет растворителя — эфира. Кроме трибензоилметана, был выделен триэтилфосфат. Для подтверждения предполагаемой схемы реакции нами были проведены опыты действия металлического натрия на дибензоилбромметан и трибензоилбромметан в среде толуола. Реакция идет негладко, однако в первом случае был выделен дибензоилметан и тетрабензоилэтилен,

а во втором случае — трибензоилметан, что служит косвенным подтверждением предполагаемой схемы, так как дибензоилметан и трибензоилметан в этом случае должны образоваться из соответствующих радикалов дибензоилметила и трибензоилметила.

Полученные результаты побудили нас провести реакцию диэтилфосфористого натрия и триэтилфосфита с другими галоидопроизводными, содержащими две карбонильные группы в α-положении, по отношению углерода, при котором находится галоид. В качестве таких соединений нами были выбраны броминдандион и его производные. Броминдандион гладко реагирует с триэтилфосфитом, восстанавливаясь в индандион:

$$2C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CHBr + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}\overset{H}{C}\cdot \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH_2 + [Br_2P(OC_2H_5)_3].$$

Подтверждением такого течения реакции является реакция действия металлического натрия на броминдандион в среде толуола. В результате реакции получается индандион:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CHBr + Na \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH\cdots +$$

$$+ C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH_2 + C_6H_5CH_2\cdots$$

Реакция между броминдандионом и диэтилфосфористым натрием идет сложнее. Очевидно, образуются дифталилэтен (I) и дифталилэтан (II)

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C = C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_4 \ (I); \quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}CH - CH\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_4 \ (II)$$

Нами было исследовано действие диэтилфосфористого натрия и триэтилфосфита на этиловый эфир броминдандионкарбоновой кислоты. В результате действия диэтилфосфористого натрия на бромэфир были выделены индандион и дифталилэтан. Наиболее вероятное в настоящей стадии исследования объяснение образования индандиона и дифталилэтана заключается в принятии образования свободного радикала эфира индандионкарбоновой кислоты и димеризация радикалов или взаимодействие с донорами водорода (в данном случае — эфир) с последующим омылением эфира и отщеплением угольного ангидрида от свободной кислоты:

$$C_6H_4{<}(CO)_2{>}C(Br)COOC_2H_5 + NaOP(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_4{<}(CO)_2{>}\dot{C}COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4{<}(CO)_2{>}CH{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_4{<}(CO)_2{>}CH_2 + C_2H_5OH + CO_2.$$

$$2C_6H_4{<}(CO)_2{>}\dot{C}COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_4{<}(CO)_2{>}C(COOC_2H_5){-}C(COOC_2H_5){<}(CO)_2{>}C_6H_4 \xrightarrow{2H_2O}$$

$$\rightarrow C_6H_4{<}(CO)_2{>}CH{-}CH{<}(CO)_2{>}C_6H_4 + 2CO_2.$$

Не исключается, однако, возможность образования индандиона за счет омыления фосфорного эфира, так как β-кетофосфиновые кислоты гидролизуются с образованием карбонильного соединения и фосфорной кислоты [6]:

$$C_6H_4{<}(CO)_2{>}C(COOC_2H_5){-}P(O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_4{<}(CO)_2{>}CH_2 + H_3PO_4 + CO_2 + 3C_2H_5OH.$$

С триэтилфосфитом броминдандионкарбоновый эфир образует индандион.

Интересно указать, что, как показали поставленные нами опыты, при действии на натриевую соль эфира индандионкарбоновой кислоты хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты также образуются индандион и дифталилэтан:

$$C_6H_4{<}(CO)_2{>}C(Na)COOC_2H_5 + ClP(O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4{<}(CO)_2{>}CH_2 + C_6H_4{<}(CO)_2{>}CH{-}CH{<}(CO)_2{>}C_6H_4.$$

Требуются дальнейшие исследования для окончательного выяснения механизма описанных нами своеобразных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие динафтилхлорбромметанов и 9-бром- и 9-хлорфлюоренов с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом

Попытки провести реакции между динафтилхлор- и бромметанами и 9-хлор- и 9-бромфлюоренами и диэтилфосфористым натрием в среде сухого эфира, бензола и диоксана, даже в отдельных случаях в запаянной трубке

при температуре 130—140°, не привели к получению каких-либо продуктов. Исходные вещества неизменно возвращались обратно. То же самое следует сказать о реакциях перечисленных выше веществ с триэтилфосфитом. С растворителями и без растворителей эти реакции не идут.

Взаимодействие диэтилфосфористого натрия с фенантрендибромидом (9,10)

К раствору диэтилфосфористого натрия (2 мол.) (100 мл абсолютного эфира, 14 г диэтилфосфористой кислоты и 2,3 г металлического натрия) было присыпано 15,7 г мелко растертого фенантрендибромида (9, 10) с т. пл. 97—98°. Спустя несколько минут от начала присыпания произошло бурное вскипание, которое не прекращалось до окончания присыпания. Выпал осадок бромистого натрия. Жидкая часть была отделена от осадка, от нее был отогнан эфир. При этом выпал кристаллический осадок с т. пл. 92—93° (после перекристаллизации из абсолютного спирта) в количестве 7,3 г (90% от теорет.), оказавшийся фенантреном. Смешанная проба с фенантреном при определении температуры плавления депрессии не показывала.

Жидкая часть после отделения фенантрена была перегнана в вакууме при 79—81° (12 мм) с выходом в 63,1%. Эта фракция имела константы d_{20}^{20} 1,0779; n_D^{20} 1,4095, хорошо реагировала с металлическим натрием. По константам она ближе всего подходит к диэтилфосфористой кислоте.

Взаимодействие фенантрендибромида (9,10) с триэтилфосфитом

К 19 г сухого фенантрендибромида (9, 10) было прилито 18,6 г триэтилфосфита. При обычной температуре признаков реакции не было заметно. Нагревание велось 2 часа на кипящей водяной бане, реакционная масса приняла окраску брома. После одночасового нагревания начал выделяться бромистый этил при температуре 38—40°. Бромистый этил составлял 4 г по весу (66,6% от теорет.). По мере отделения бромистого этила реакционная масса принимала более светлую окраску.

Вакуумная разгонка дала 3 фракции. Последняя фракция, перегнавшаяся при 176° (5 мм), вскоре закристаллизовалась. Кристаллы имели т. пл. 97—98°, с фенантреном при плавлении смешанной пробы депрессии не давали. Выход 8,85 г (98,33% от теорет.). Получение фенантрена было подтверждено образованием пикрата, который плавился при 145°, что соответствует литературным данным.

Две первые фракции были перегнаны еще раз и получено:

Фр. I, т. кип. 48—63° (8 мм); 2,2 г; d_{20}^{20} 1,0400; n_D^{20} 1,4120

Фр. II, т. кип. 63—65° (8 мм); 5,6 г (72% от теорет.); d_{20}^{20} 1,0740; n_D^{20} 1,4107

Фракция II по константам соответствует диэтилфосфористой кислоте.

Взаимодействие диэтилфосфористого натрия с дибензоилбромметаном

К диэтилфосфористому натрию (75 мл сухого эфира, 4,2 г диэтилфосфористой кислоты, 0,68 г металлического натрия) был прилит раствор 9 г дибензоилбромметана [7] в 10 мл сухого бензола. Реакция проходила с небольшим разогреванием; затем реакционная масса была нагрета 2 часа на водяной бане. После отделения выпавшего в осадок бромистого натрия и отгонки эфира были выделены белые кристаллы.

После двух перекристаллизаций из метилового спирта кристаллы плавились при 77—78°. Смешанная проба с дибензоилбромметаном при плавлении показыват депрессию, а с дибензоилметаном — не показывает. Выход дибензоилметана 69,1% от теорет. Эта реакция, проведенная

в среде сухого бензола; показала точно такую же картину, но выход дибензоилметана получился меньше: 42,7% от теорет.

Взаимодействие дибензоилбромметана с триэтилфосфитом

К 8 г сухого дибензоилбромметана прилито по каплям 4,75 г триэтилфосфита. Реакция прошла очень бурно, с повышением температуры внутри колбы до 80°. Белый кристаллический осадок был отделен от жидкой части; он имел т. пл. 77—78°, с дибензоилметаном при плавлении депрессии не показывал. Выход дибензоилметана 3,65 г (60,8% от теорет.).

Взаимодействие диэтилфосфористого натрия с трибензоилбромметаном

К 11,8 г сухого, растертого в порошок, трибензоилбромметана [8], с т. пл. 114—115°, был прилит раствор диэтилфосфористого натрия, приготовленного из 4,3 г диэтилфосфористой кислоты, 0,72 г металлического натрия и 75 мл сухого эфира. При приливании раствора диэтилфосфористого натрия наблюдалось интенсивное желтое окрашивание и повышение температуры реакционной массы до вскипания эфира. По окончании приливания реакционная масса нагревалась 2 часа на водяной бане. Образовался обильный белый осадок, который после перекристаллизации из спирта плавился при 226—228° и депрессии при плавлении смешанной пробы с трибензоилметаном не показывал. Выход 7 г (58,3% от теорет.).

Из жидкой части была выделена фракция с т. кип. 90—91° (8 мм) в количестве 1,8 г; d_{20}^{20} 1,0766; n_D^{20} 1,4101.

Найдено %: P 16,97; C 39,64; H 8,18
$C_6H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 17,03; C 39,59; H 8,22

По константам и анализу фракция соответствует триэтилфосфату [9].

Взаимодействие трибензоилбромметана с триэтилфосфитом

К 8,8 г сухого трибензоилбромметана прилито 4 г триэтилфосфита. Каждая капля бурно реагировала с трибензоилбромметаном; температура реакционной смеси поднималась при этом до 70—80°. Затем реакция прекратилась и вновь возобновилась при приливании 50 мл сухого эфира. Это было заметно по начавшемуся вскипанию эфира и повышению температуры реакционной массы. Образовавшийся при реакции белый осадок был отфильтрован, очищен и имел т. пл. 226—228°. Смешанная проба его с дибензоилметаном при плавлении депрессии не показывала. Выход 3,6 г (56,6% от теорет.).

Из фильтрата была выделена фракция с т. кип. 78—79° (3 мм) в количестве 1,2 г, имеющая константы: d_{20}^{20} 1,0741; n_D^{20} 1,4070.

Найдено %: P 16,51; 16,29
$C_6H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 17,03

По константам эта фракция соответствует триэтилфосфату.

Взаимодействие дибензоилбромметана с металлическим натрием

2,4 г (3 мол.) металлического натрия помещено в 70 мл сухого толуола. Толуол был нагрет до расплавления натрия и очень энергичным встряхиванием натрий разбит в пыль, а затем в колбу было присыпано 10 г сухого дибензоилбромметана. Сейчас же появились довольно энергично выделяющиеся пузырьки. Смесь нагревалась 6 час. на кипящей водяной бане. Выпал белый осадок, раствор потемнел, стал коричневым. Осадок вместе с непрореагировавшим металлическим натрием был отфильтрован и промыт сухим толуолом. Толуольный раствор оставлен свободно испаряться;

из него после отделения от смолистой части на глиняной пластинке выделено 0,5 г дибензоилметана с т. пл. 76—77°.

Из отделенного от толуольного раствора осадка, после разложения избытка металлического натрия спиртом, удалось выделить 2,5 г неорганического осадка. Из сильно подкисленного 0,1 N HCl раствора удалось выделить желтый осадок, который после перекристаллизации из спирта плавился при 180—183°, что по литературным данным [10] соответствует тетрабензоилэтилену. Выход 0,3 г.

Взаимодействие трибензоилбромметана с металлическим натрием

0,4 г (2 мол.) металлического натрия помещено в 25 мл сухого толуола. Толуол нагрет до кипения, и металлический натрий разбит в пыль. К горячему еще толуолу присыпано 3,4 г трибензоилбромметана. Реакция прошла так же, как с дибензоилбромметаном. Из реакции вернулось 2,4 г трибензоилбромметана. В очень незначительном количестве был выделен трибензоилметан.

Взаимодействие эфира броминдандионкарбоновой кислоты с диэтилфосфористым натрием

К раствору диэтилфосфористого натрия (5 г диэтилфосфористой кислоты, 0,8 г металлического натрия и 50 мл сухого эфира) был прилит раствор 10 г эфира броминдандионкарбоновой кислоты [11] в абсолютном эфире. При этом выпал хлопьевидный осадок. Окраска реакционной массы менялась от оранжевой до желтой, временами появлялась темнозеленая. Реакция шла с разогреванием до вскипания эфира. После нагревания реакционной массы на водяной бане в течение одного часа образовавшийся желтый осадок был отделен, промыт эфиром, перекристаллизован из воды и плавился с разложением выше 215°. По литературным данным [12] он соответствует дифталилэтану. Выход 6,8 г.

Из фильтрата при температуре 112—115° (9—10 мм) была отогнана жидкость, которая вскоре закристаллизовалась в белые, хорошо образованные кристаллы с т. пл. 132—134° в количестве 2 г. Смешанная проба этих кристаллов с индандионом при плавлении депрессии не показала. Второй опыт дал точно такие же результаты.

Взаимодействие эфира броминдандионкарбоновой кислоты с триэтилфосфитом

К 6 г сухого эфира броминдандионкарбоновой кислоты прикапано 4 г триэтилфосфита. Реакция проходила очень бурно: температура внутри колбы поднималась до 85°, образовалась красновато-коричневая жидкость. Реакция проведена без дополнительного подогревания. При стоянии выпали белые игольчатые кристаллы с т. пл. 130—132°. Температура плавления смешанной пробы их с продуктом из предыдущих опытов 130—131°. Выход 4,9 г.

Взаимодействие натриевой соли эфира индандионкарбоновой кислоты с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты

К 10 г сухой натриевой соли эфира индандионкарбоновой кислоты прикапано 8 г хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты. Реакция проходила с нагреванием до вскипания эфира. Реакционная масса разбавлена 30 мл сухого эфира и оставлена на ночь. Образовавшийся желтый осадок был отделен при разбавлении реакционной массы спиртом и очищен; он плавился при 215° с разложением. Выделен дифталилэтан; выход 7,5 г. Спиртовый фильтрат при разработке дал игольчатые кристаллы с т. пл. 134°. Смешанная проба этих кристаллов с индандионом при плавлении депрессии не показывает.

Взаимодействие броминдандиона с диэтилфосфористым натрием

К эфирному раствору диэтилфосфористого натрия, приготовленному из 3,5 г диэтилфосфористой кислоты, 0,53 г металлического натрия в 50 мл сухого эфира, было присыпано 5 г броминдандиона [11]. Реакция проходила энергично, со вскипанием эфира. Нагревание не проводилось. В результате реакции был выделен осадок, не растворимый в эфире, но частично растворимый в спирте. Не растворяющаяся в эфире часть представляла собой серо-зеленый осадок в количестве 1 г с т. пл. 370°. На основании литературных данных [12], по аналогии, его можно принять за натриевую соль дифталилэтана.

Эфирный фильтрат по испарении эфира образовал черную смолу, которая, будучи высушена на глиняной тарелке, выделила красный осадок в количестве 0,35 г с т. пл. 320—322° (с разложением). На основании тех же литературных данных [12] его можно считать дифталилэтеном.

Взаимодействие броминдандиона с триэтифосфитом

К 1 г броминдандиона прилито 1,5 г триэтилфосфита без растворителей. Реакция проходила с повышением температуры до вскипания триэтилфосфита. Реакционная масса превратилась в темнокоричневую жидкость, которая была нагрета 2 часа на масляной бане. Через сутки из реакционной массы выделились кристаллы — белые иголочки с желтоватым оттенком. Перекристаллизованные из спиртово-эфирной смеси, они плавились при 130—132°. Смешанная проба с индандионом при плавлении депрессии не дала. Выход 0,5 г (75,7% от теорет.). Выделенный индандион был подтвержден анализом:

Найдено %: C 73,36; 73,42; H 4,35; 4,35
$C_9H_6O_2$. Вычислено %: C 73,56; H 4,11

Взаимодействие броминдандиона с металлическим натрием

В 50 мл сухого толуола помещено 2,5 г металлического натрия (3 мол.). Натрий был разбит в пыль в кипящем толуоле. В горячий толуол с пылью натрия было присыпано 6 г броминдандиона. После нагревания на водяной бане началось выделение пузырьков. После 1,5-часового нагревания над электроплиткой до кипения толуола начал выпадать бромистый натрий. Толуольный раствор был отделен от осадка и не прореагировавшего натрия. Натрий растворен в спирте. Осадок бромистого натрия вместе с алкоголятом натрия составлял 5,15 г.

Из толуольного раствора выделен желтоватый порошок в количестве 3,7 г (95% от теорет.), который после промывания водой и тщательного высушивания плавился при 129—130°. Смешанная проба с синтезированным индандионом депрессии не дает.

ВЫВОДЫ

1. Динафтилхлор- и бромметаны, 9-хлор- и 9-бромфлюорены с диэтилфосфористым натрием в испытанных условиях не реагируют.
2. При действии диэтилфосфористого натрия и триэтилфосфита на 9,10-дибромид фенантрена образуется фенантрен.
3. Дибензоилбромметан, трибензоилбромметан реагируют с диэтилфосфористым натрием или триэтилфосфитом с образованием дибензоилметана и трибензоилметана.
4. Броминдандион и броминдандионкарбоновый эфир реагируют с диэтилфосфористым натрием или триэтилфосфитом с образованием индандиона или продуктов димеризации радикала индандионила.

5. Наиболее вероятной схемой реакции, объясняющей аномальное течение приведенных в работе бромидов с диэтилфосфористым натрием или триэтилфосфитом, является схема с принятием образования в качестве промежуточных продуктов свободных радикалов.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
19.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРФХО 61, 1923 (1929).
2. Б. А. Арбузов и Н. П. Богоносцева, О взаимодействии некоторых хлор- и бромпроизводных с диэтилфосфористым натрием, Сб. статей по общей химии, 2, 1144 (1953), Изд-во АН СССР.
3. А. Е. Арбузов и В. С. Абрамов, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 223; А. Е. Арбузов, Избранные труды, М., Изд.-во АН СССР, 1952, стр. 500.
4. V. Chavane, Ann. 4, 352 (1949).
5. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ 2, 369 (1932).
6. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Н. П. Богоносцева, ЖОХ 20, 1468 (1950).
7. R. de Neufville u. H. V. Pechmann, Ber. 23 (2), 3377 (1890); A. Werner, Ber. 39, 1289 (1906).
8. Paul D. Bartlett a. Saul G. Cohen, J. org. Chem. Soc. 4, 88 (1939).
9. П. И. Раков, Диссертация, Казань, 1941; Zimmerman, Ann. 175, 1 (1875); Limpricht, Ann. 134, 347 (1865).
10. H. Halban u. H. Geigel, C. 1921, I, 568.
11. L. Flatow, Ber. 34, 2145 (1901); Roser u. Haselhoff, Ann. 247, 149 (1888).
12. V. Kaufmann, Ber. 30, 382 (1897).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП БЕНЗОЛОГОВ 4-МЕТИЛПИРИДИНА

Метильные группы азотсодержащих гетероциклических соединений расположенные в α- или γ-положении по отношению к азоту, обладают как известно, подвижными атомами водорода. Эта подвижность проявляется в способности таких веществ вступать в реакции с альдегидами, кетонами, ароматическими нитрозосоединениями, диазосоединениями и т. д., причем легче всего протекают реакции с альдегидами и лишь немногие соединения способны сочетаться с диазосоединениями.

Порай-Кошиц с сотрудниками [1, 2], показали, что 9-метилакридин с легкостью реагирует с нитрозо- и диазосоединениями, тогда как α- и γ-пиколины, хинальдин и лепидин [3] вступают в эти реакции только в виде четвертичных солей. Результаты изучения активности метильных групп бензпроизводных 9-метилакридина, опубликованные ранее Порай-Кошицем и одним из нас [4, 5], показывают, что введение одного и, в еще большей степени, двух ангулярных конденсированных бензольных колец в молекулу 9-метилакридина снижает реакционную способность метильной группы в реакциях с ароматическими альдегидами, нитрозодиметиланилином и диазосоединениями.

В связи с высокой химической активностью 9-метилакридина представляло интерес шире осветить вопрос о влиянии числа и положения бензольных колец на реакционную способность метильной группы в шестичленных азотсодержащих гетероциклах, включив в число исследуемых веществ соединения хинолинового ряда. С целью выяснения этого вопроса нами была изучена сравнительная активность метильных групп следующих девяти соединений: 4-метилпиридина (I), 4-метилхинолина (II), 4-метил-5, 6-бензхинолина (III), 4-метил-7, 8-бензхинолина (IV), 9-метилакридина (V), 9-метил-1,2-бензакридина (VI), 9-метил-3,4-бензакридина (VII), 9-метил-1, 2, 7, 8-дибензакридина (VIII) и 9-метил-3, 4, 5, 6-дибензакридина (IX) в реакциях конденсации их с *m*-нитробензальдегидом.

(I) (II) (III) (IV) (V)

(VI) (VII) (VIII) (IX)

Конденсация бензологов 4-метилпиридина с *m*-нитробензальдегидом проводилась при нагревании эквимолекулярных количеств исходных веществ в присутствии уксусного ангидрида в запаянных трубках при 150—153° в течение полутора часов. Реакции протекали с образованием соответствующих стирилпроизводных.

Вследствие малой подвижности атомов водорода метильных групп некоторых из исследованных соединений удобнее было судить о количестве прореагировавшего гетероцикла не по выходу стирилпроизводного, а по количеству не вошедшего в реакцию *m*-нитробензальдегида. Последний отделялся от гетероциклического соединения при обработке реакционной массы соляной кислотой, а затем осаждался в виде семикарбазона. Кроме того, из кислотных растворов извлекалось непрореагировавшее исходное гетероциклическое соединение и в некоторых случаях продукт реакции.

Примененная нами методика определения активности метильных групп бензологов 4-метилпиридина не претендует на большую точность и дает лишь возможность относительной оценки их реакционной способности. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица

Наименование гетероциклического соединения*	Количество не прореагировавшего *m*-нитробензальдегида, рассчитанное по семикарбазону, в %	Примечания
4-Метилпиридин	47,85	Выделено 45% 4-(*m*-нитростирил)-пиридина
4-Метилхинолин	79,8	Выделено 14% 4-(*m*-нитростирил)-хинолина
4-Метил-5,6-бензхинолин	94,0	
4-Метил-7,8-бензхинолин	92,11	
9-Метилакридин	43,74	Выделено ~ 47% 9-(*m*-нитростирил)-акридина
9-Метил-1,2-бензакридин	80,39	
9-Метил-3,4-бензакридин	76,10	
9-Метил-1,2,7,8-дибензакридин	88,82	
9-Метил-3,4,5,6-дибензакридин	94,10	Выделено ~ 95% не прореагировавшего 9-метил-3,4,5,6-дибензакридина

* Навеска гетероциклических соединений заключалась в пределах от 0,25 до 0,78 г; навеска *m*-нитрозобензальдегида во всех случаях равнялась 0,4 г, а количество уксусного ангидрида 5 мл. Температура плавления семикарбазона *m*-нитробензальдегида колебалась в пределах 226—231°.

Опытные данные указывают на то, что из рассмотренных соединений наиболее активным в реакции с *m*-нитробензальдегидом является 9-метилакридин; к нему близко примыкает γ-пиколин, тогда как все остальные соединения значительно менее реакционноспособны.

Особенное внимание привлекает реакционная способность лепидина, который, по установившимся в литературе взглядам, должен был бы занимать среднее положение между γ-пиколином и 9-метилакридином. В действительности же в ряду бензологов γ-пинаколина при переходе от одного члена к другому не наблюдается регулярного повышения реакционной способности. Введение бензольного кольца в 2,3-положение γ-пиколина обуславливает падение активности метильных групп гетероциклического

соединения. Дальнейшее усложнение молекулы лепидина путем слияния ее с одним бензольным кольцом приводит или к повышению реакционной способности, как это имеет место у 9-метилакридина, когда второе бензольное кольцо примыкает к гетероциклическому ядру, или к дальнейшему снижению реакционной способности в случае введения бензольного кольца в 5,6- или 7,8-положения лепидина.

При переходе от 9-метилакридина к его монобензпроизводным вновь наблюдается снижение активности метильной группы, как это видно на примерах 9-метил-1,2-бензакридина и 9-метил-3,4-бензакридина. Еще меньшей подвижностью обладают атомы водорода метильных групп двух исследованных нами изомеров 9-метилдибензакридина, из которых 9-метил-3,4,5,6-дибензакридин практически не реагирует с *m*-нитробензальдегидом в указанных условиях.

В изученных нами реакциях γ-пиколина и лепидина с *o*-нитробензальдегидом также наблюдалась бо́льшая реакционная способность первого по сравнению со вторым.

Одновременно нами были изучены и фотохимические реакции бензпроизводных лепидина и 9-метилакридина с *m*-нитробензальдегидом. Приступая к исследованию реакций указанных веществ под влиянием ультрафиолетовых лучей, мы ожидали, что метилированные гетероциклические соединения, вследствие их большей реакционной способности, будут легче подвергаться фотохимическим превращениям, чем соответствующие ароматические углеводороды, которые, как известно, реагируют с карбонильными соединениями под действием света. При этом обычно происходит дегидроконденсация ароматических углеводородов или реакция протекает по типу альдольной конденсации [6, 7].

Фотохимические реакции проводились нами при облучении бензольных растворов эквимолекулярных количеств *m*-нитробензальдегида и соответственно 4-метилхинолина, 4-метил-5,6-бензхинолина, 9-метилакридина, 9-метил-1,2-бензакридина лампой ПРК-2 в атмосфере азота. Наиболее активным из исследованных соединений при фотоконденсациях также оказался 9-метилакридин. Реакция между 9-метилакридином и *m*-нитробензальдегидом под действием света протекает по типу альдольной конденсации с образованием α-(*m*-нитрофенил)-β-(9-акридил)-этанола, причем при 100-часовом облучении выход продукта реакции достигает 54% от теорет.

(X)

Остальные исследованные соединения не реагируют с *m*-нитробензальдегидом при облучении ртутной лампой в течение 100 час. Тем не менее, несмотря на высокую реакционную способность 9-метилакридина, нам не удалось осуществить его конденсаций с ацетоном, ацетофеноном и бензофеноном под действием света ртутно-кварцевой лампы. Во всех случаях после облучения смеси исходных продуктов ультрафиолетовыми лучами в течение 150—180 час. выделялось до 90% не вошедшего в реакцию 9-метилакридина.

Как известно, в четвертичных солях метилированных гетероциклов метильная группа значительно более активна, чем в свободных основаниях. Вследствие малой реакционной способности метильных групп бензпроизводных лепидина, взятых в виде свободных оснований, для полу-

чения их стирилпроизводных мы пользовались соответствующими хлористоводородными солями. Так, при нагревании хлористоводородной соли 5,6-бензлепидина с *m*-нитробензальдегидом и *p*-диметиламинобензальдегидом в уксусном ангидриде были получены *m*-нитробензилиден-5,6-бензлепидин (XI) и *p*-диметиламинобензилиден-5, 6-бензлепидин (XII). Аналогичным образом был приготовлен *m*-нитробензилиден-7,8-бензлепидин (XIII):

(XI) (XII)

(XIII) (XIV)

{роме этих соединений был получен 9-(*p*-диметиламиностирил)-2-метилкридин (XIV) при нагревании 2,9-диметилакридина и *p*-диметиламинобензальдегида в уксусном ангидриде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Лепидин (II) получался по методу Михайлова [8]. 9-Метилакридин(V) отовился по прописи Порай-Кошица и Верниковской [9]. Очищенный ерез тартрат [10], он имел т. пл. 117,5°.

4-Метил-5,6-бензхинолин (III) был приготовлен по методу Гамильтона Бензона [11]; его хлоргидрат получался пропусканием сухого хлоритого водорода в бензольный раствор 4-метил-5, 6-бензхинолина и предтавлял собой иглы с т. пл. 224—227°.

9-Метил-1,2-бензакридин (VI), 9-метил-3,4-бензакридин (VII) 9-метил-3, 4, 5, 6-дибензакридин (IX) были получены ранее описанным способом [5, 6].

4-Метил-7,8-бензхинолин (IV) был ранее получен Гаильтоном и Гобейлем, но в методику его получения нами были внесены екоторые изменения. 2-Окси-4-метил-7,8-бензхинолин получался при 5-минутном нагревании 1-нафтиламида ацетоуксусной кислоты с концентрированной серной кислотой с выходом в 95,7%. Гибсон [12] проводил ту циклизацию при помощи соляной кислоты при комнатной температуре. ам не удалось осуществить превращения 2-окси-4-метил-7,8-бензхинолина в 2-хлор-4-метил-7, 8-бензхинолин по способу, описанному Гамильоном и Гобейлем [13]. В условиях, рекомендуемых авторами, было получено небольшое количество вещества с растянутой температурой плавления 30—200°); основная же масса представляла собой неизмененное исходное ещество. При увеличении хлорирующих агентов в 2,5 раза и времени агревания до 20 час. 2-хлор-7,8-бензлепидин был получен с выходом в 4,6% от теорет. (т. пл. 134° совпадает с данными указанных авторов).

При восстановлении 2-хлор-4-метил-7,8-бензхинолин в 4-метил-7,8-бензхинолин также оказалось необходимым увеличить количество олова и соляной кислоты против указанных в методике [13] и удвоить время нагревания смеси.

9-Метил-1, 2, 7, 8-дибензакридин (VIII) был приготовлен из β,β-динафтиламина, который получался по методу Кука [14] нагреванием β-нафтола и β-нафтиламина в присутствии β-нафталинсульфокислоты с выходом в 80%; т. пл. 173—174°. 50 г (0,19 мол.) β,β-динафтиламина, 20 г (0,19 мол.) уксусного ангидрида и 26 г безводного хлористого цинка нагревались в течение 5 час. при 185—190° (термометр внутри смеси). Затем обратный холодильник заменялся на прямой и температура повышалась до 250°, причем отгонялась уксусная кислота После этого масса нагревалась в течение 30 мин. при 250—260°. Полученная густая темная смола многократно обрабатывалась 10%-ной серной кислотой.

При нейтрализации кислотного раствора 25%-ным аммиаком получено 25,5 г темножелтого вещества с т. пл. 155—165°. Выход сырого продукта 46,8% от теорет. Осадок дважды кристаллизовался из бензола, затем из уксусноэтилового эфира и дважды из этилового спирта. После такой очистки вещество представляло собой желтые иглы с т. пл. 180—183°.

Найдено %: C 89,88; H 5,40; N 4,96
$C_{22}H_{15}N$. Вычислено %: C 90,07; H 5,11; N 4,79

При хроматографировании осадка с т. пл. 155—165° на окиси алюминия было выделено, кроме желтого вещества с т. пл. 180—183°, небольшое количество длинных белых шелковистых игл с т. пл. 215—216°, имеющих следующий элементарный состав:

Найдено %: C 90,02; H 5,40; N 4,81
$C_{22}H_{15}N$. Вычислено %: C 90,07; H 5,11; N 4,79

Ранее 9-метил-1, 2, 7, 8-дибензакридин получался по методу Бернстена, причем автор [15] указывает, что им было выделено лишь одно вещество с т. пл. 184—185°.

Для изучения сравнительной реакционной способности нами было взято вещество с т. пл. 180—183°.

Исследование сравнительной реакционной способности метильных групп бензологов 4-метилакридина

0,2471 г (0,0027 мол.) γ-пиколина и 0,4000 г (0,0027 мол.) *m*-нитробензальдегида растворялись в 5 мл уксусного ангидрида и смесь нагревалась в запаянной трубке на масляной бане при 150—153° в течение 1,5 час. После охлаждения реакционной массы трубка вскрывалась, раствор выливался в 15 мл бензола, помещенных в делительную воронку, и трубка споласкивалась 5 мл бензола. К бензольному раствору добавлялось 30 мл 6 *N* соляной кислоты и смесь энергично встряхивалась. Бензольный и кислый слои разделялись, причем последний еще раз обрабатывался 15 мл бензола.

Бензольные вытяжки объединялись, промывались водой, высушивались над хлористым кальцием и бензол отгонялся в вакууме. Оставшийся в колбе *m*-нитробензальдегид высушивался в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Получено 0,2188 г, или 54,7%, непрореагировавшего *m*-нитробензальдегида. Осадок альдегида растворялся в той же колбе с 2 мл этилового спирта и к спиртовому раствору добавлялся раствор 0,3 г солянокислого семикарбазида в 1 мл воды. Выпавший семикарбазон *m*-нитробензальдегида отфильтровывался, промывался несколькими каплями разбавленного спирта и высушивался до постоянного веса при 100°. Получено 0,2625 г семикарбазона *m*-нитробензальдегида с т. пл. 225—230°, что соответствует 0,1906 г, или 47,85%, не вошедшего в реакцию альдегида.

В кислотный слой добавлялся избыток 25%-ного аммиака. Выпавший при этом обильный аморфный осадок отсасывался, промывался водой и высушивался при 100° до постоянного веса. Получено 0,3 г вещества (выход 48,2% от теорет.) с т. пл. 139—142°. По литературным данным 4-(*m*-нитростирил)-пиридин плавится при 144° [16].

В случае лепидина и акридиновых производных при взбалтывании бензольного раствора с кислотой выпадал осадок соли. Кислотный раствор вместе с осадком отделялся от бензольного, еще раз встряхивался с 15 мл бензола и осадок отфильтровывался через стеклянный фильтр. Бензольный и водный растворы в фильтрате разделялись и дальнейшая обработка проводилась, как и в случае γ-пиколина.

При конденсации γ-пиколина с *о*-нитробензальдегидом обработка реакционной массы проводилась в тех же условиях, что и в предыдущем опыте. Из бензольного раствора получено 0,1990 г непрореагировавшего *о*-нитробензальдегида. В виде семикарбазона выделено 0,1742 г, или 43,7%, не вошедшего в реакцию альдегида. После нейтрализации кислотного слоя аммиаком получено 0,29 г вещества (выход 47% от теорет.) с т. пл. 95—101°. По литературным данным 4-(*о*-нитростирил)-пиридин плавится при 105° [16].

В случае конденсации лепидина с *о*-нитробензальдегидом в тех же условиях из бензольного раствора было выделено 0,3657г непрореагировавшего альдегида; получено в виде семикарбазона 0,3500 г, или 57.5%, не вошедшего в реакцию н. нитробензальдегида. При нейтрализации кислотного раствора избытком 25%-ного аммиака получено 0,0455 г, или 6,2%, *о*-нитробензилиденлепидина с т. пл. 161—165°. Литературные данные: т. пл. 172—173° [17].

Конденсация 9-метилакридина с *m*-нитробензальдегидом под действием ультрафиолетовых лучей

1,34 г (0,007 мол.) 9-метилакридина и 1,05 г (0,007 мол.) *m*-нитробензальдегида растворялись в 14 мл бензола (без тиофена) в колбе из молибденового стекла. Воздух над жидкостью вытеснялся азотом, колба плотно закрывалась и пробка заливалась парафином. Раствор облучался лампой ПРК-2 в течение 100 час. По истечении этого времени из раствора отфильтровано 1,3г продукта реакции с т. пл. 130—134°. После двух кристаллизаций из бензола, а затем из диоксана вещество получалось в виде мелких желтых иголочек с т. пл. 146,5—147,5°.

Найдено %: N 8, 10
$C_{21}H_{16}O_3N$. Вычислено %: N 8, 14

Это соединение было получено ранее Шарпом и Вильсоном [19] при нагревании 9-метилакридина и *m*-нитробензальдегида при 100° в отсутствие конденсирующих веществ. Авторы указывают, что вещество плавится при 145° [19].

m-Нитробензилиден-5,6-бензлепидин (XI)

0,5 г (0,0022 мол.) хлоргидрата 5,6-бензлепидина и 0,33 г (0,0022 мол.) *m*-нитробензальдегида растворялись в 1,5 мл уксусного ангидрида и нагревались до кипения в течение 3 час. К концу нагревания цвет раствора из желтого стал красновато-желтым. В охлажденную реакционную массу добавлялась вода (10 мл) и 25%-ный аммиак до щелочной реакции на лакмус, причем выпал белый маслянистый осадок. Осадок дважды промывался этиловым спиртом (по 3 мл). Получено 0,21 г *m*-нитробензилиден-5,6-бензлепидина в виде желтоватых иголочек с т. пл. 144—149°. Выход 30% от теорет. После кристаллизации из этилового спирта *p*-нитробензилиден-5,6-бензлепидин представлял собой белые шелковистые иглы с т. пл. 168—169°. Продукт растворим в обычных органических растворителях.

Найдено %: C 77,20; H 4,57
$C_{21}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: C 77,29; H 4,32

p-Диметиламинобензилиден-5,6-бензлепидин (XII)

1 г (0,0044 мол.) хлоргидрата 5,6-бензлепидина и 0,65 г (0,0044 мол.) *p*-диметиламинобензальдегида растворялись в 3 мл уксусного ангидрида и смесь кипятилась в течение 2 час. Цвет раствора к концу нагревания становился вишневым. После добавления к реакционной массе 10 мл воды и 5 мл 25%-ного аммиака выпал красный аморфный осадок. Осадок отфильтровывался, промывался водой и влажным растворялся в 5 мл этилового спирта. Из спиртового раствора продукт высаживался при добавлении 8 мл 20%-ного едкого натра. Выпавший оранжевый осадок перекристаллизовывался из 20 мл этилового спирта. Получено 0,38 г (выход 26,9% от теорет.) вещества в виде желтых игл. После двукратной кристаллизации из этилового спирта *p*-диметиламинобензилиден-5,6-бензлепидин представлял собой лимонно-желтые иглы с т. пл. 170,5 — 171,5°.

Найдено %: C 85,37; H 6,48
$C_{23}H_{23}N_2$. Вычислено %: C 85,15; H 6,22

m-Нитробензилиден-7,8-бензлепидин (XIII)

1 г (0,0044 мол.) хлористоводородной соли 7,8-бензлепидина и 0,65 г (0,0044 мол.) *m*-нитробензальдегида растворялись в 5 мл уксусного ангидрида и смесь кипятилась в течение 3 час. После охлаждения раствор вылит в 5 мл воды, причем образовалось желтое масло. Через некоторое время масло закристаллизовалось. Осадок трижды промывался небольшим количеством метилового спирта при комнатной температуре (0,31 г, выход 21,8% от теорет.). После трех кристаллизаций из метилового, а затем из этилового спирта *m*-нитробензилиден-7,8-бензлепидин представляет собой мелкие, белые иголочки с т. пл. 155—157°. Вещество хорошо растворимо в обычных органических растворителях.

Найдено %: N 9,06
$C_{21}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: N 8,68

9-(*p*-Диметиламиностирил)-2-метилакридин (XIV)

2,9-Диметилакридин был получен по способу Бонна [18]. 0,32 г (0,0015 мол.) 2,9-диметилакридина и 0,23 г (0,0015 мол.) *p*-диметиламинобензальдегида растворялись в 2 мл уксусного ангидрида и нагревались в течение 1 часа до кипения. К концу нагревания цвет раствора стал темнокоричневым. После охлаждения из раствора отфильтровано 0,18 г оранжевого осадка с т. пл. 210—217°. Из маточного раствора после нейтрализации его аммиаком выделено еще 0,3 г вещества с т. пл. ~204°. Выход неочищенного продукта 94% от теорет. После кристаллизации из метилового спирта, а затем из смеси бензола и петролейного эфира 9-(*p*-диметиламиностирил)-2-метилакридин представлял собой оранжевые удлиненные ромбы с т. пл. 225—226°. Вещество хорошо растворимо в спиртах и бензоле.

Найдено %: N 8,41
$C_{24}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 8,28

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование подвижности атомов водорода метильных групп 4-метилпиридина (I), 4-метилхинолина (II), 4-метил-5,6-бензхинолина (III), 4-метил-7,8-бензхинолина (IV), 9-метилакридина (V), 9-метил-1,2-бензакридина (VI), 9-метил-3,4-бензакридина (VII), 9-метил-1, 2, 7, 8-дибензакридина (VIII) и 9-метил-3, 4, 5, 6-бензакридина (IX) в реакции

нденсации с *m*-нитробензальдегидом. Изучены фотохимические реакции некоторых из указанных веществ с карбонильными соединениями.

2. Найдено, что в реакциях конденсации перечисленных соединений с *m*-нитробензальдегидом активность метильной группы падает, с одной стороны, в ряду (I), > (II), > (III), ⩾ (IV), а с другой,— в ряду (V), > (VII), ⩾ (VI), > (VIII), > (IX).

3. Показано, вопреки установившимся взглядам, что введение бензольного кольца в молекулу 4-метилпиридина приводит к снижению реакционной способности метильной группы в реакциях конденсации с *о*- и *m*-нитробензальдегидами.

4. Установлено, что наиболее активным из исследованных соединений по отношению к *m*-нитробензальдегиду является 9-метилакридин. При переходе от 9-метилакридина к его ангулярным монобензпроизводным (9-метил-1,2- и 9-метил-3,4-бензакридину) наблюдается снижение реакционной способности метильной группы. В еще большей степени снижается активность метильной группы в реакции с *m*-нитробензальдегидом у ангулярных дибензпроизводных 9-метилакридина.

5. Установлено, что активность метильной группы бензологов 4-метилпиридина зависит не только от числа бензольных колец, но и от их расположения относительно гетероциклического ядра. Особенно ярко это проявляется в повышенной реакционной способности 9-метилакридина и низкой реакционной способности 5,6- и 7,8-бензпроизводных 4-метилхинолина.

6. Большая реакционная способность 9-метилакридина по сравнению с 5,6- и 7,8-бензпроизводными лепидина подтверждена на примере фотохимических конденсаций этих соединений с *m*-нитробензальдегидом.

7. Синтезированы некоторые новые стирилпроизводные хинолинового ряда.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Порай-Кошиц, Ю. И. Аушкап, Н. К. Амслер, ЖРФХО, 53, 518 (1911).
2. А. Е. Порай-Кошиц и А. А. Хархаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 1, 79; 1944, № 2—3, 143; 1944, № 4, 243.
3. K. Kaufmann u. Z. G. Vallette, Ber. 45, 1736 (1910).
4. А. Е. Порай-Кошиц и Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 601.
5. А. Е. Порай-Кошиц и Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 6, 771.
6. E. Paterno, G. Ghieff, Gazz. Chim. Ital. 39 (11), 415 (1910).
7. E. Oliver-Mandola, Gazz. Chim. Ital. 68, 324 (1938).
8. Г. И. Михайлов, ЖОХ 6 (4), 511 (1936).
9. А. Е. Порай-Кошиц и Т. Н. Верниковская, Труды ЛТИ, 15 (1937).
10. W. Koenigs, Ber. 32, 3599 (1899).
11. R. E. Benson u C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 68, 2644 (1946).
12. C. S. Gibson, J. Chem. Soc. 1926, 2247.
13. R. J. Gobeil u. C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 67, 511 (1945).
14. E. Cook, A. P. 165747 (1937)
15. Ng. Buu-Hoi, J. Chem. Soc. 1946, 792.
16. E. H. Wagstoff, J. Chem. Soc. 1934, 276.
17. R. S. Tipson u. A. E. Walton, J. Am. Chem. Soc. 70, 892 (1948).
18. A. Boñna, Ann. 239, 63 (1887).
19. W. Sharp u. M. M. Sutherland, F. J. Wilson, J. Chem. Soc. 1943, 5.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

А. А. ХАРХАРОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

СООБЩЕНИЕ 2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

Несмотря на большое практическое значение галоидопроизводных анилина, их ультрафиолетовые спектры сравнительно слабо изучены. Известно, что вступление атома хлора в анилин в ортоположение к аминогруппе мало влияет на область его поглощения. Максимумы главных полос *p*-хлоранилина и 2,4-дихлоранилина [1] заметно смещены в сторону длинных волн по сравнению с максимумами *o*-хлоранилина и анилина [2—10]. Нам представилась возможность провести систематическое изучение спектров спиртовых растворов моно-, ди-, три- и тетрахлорпроизводных анилина с целью установления влияния накопления заместителей на форму спектральной кривой и положение максимумов.

Наши исследования показали, что спектры всех хлорпроизводных анилина в интервале длин волн от 210 до 800 mμ состоят из двух основных смежных полос поглощения. Интенсивность коротковолновой полосы больше интенсивности длинноволновой. Вследствие того что коротковолновые полосы сравнительно мало изменяются как при накоплении заместителей, так и при изменении их положения, мы ограничились сопоставлением лишь максимумов длинноволновых полос.

Для монохлорпроизводных анилина (фиг. 1, табл. 1) длинноволновые максимумы располагаются в последовательности:

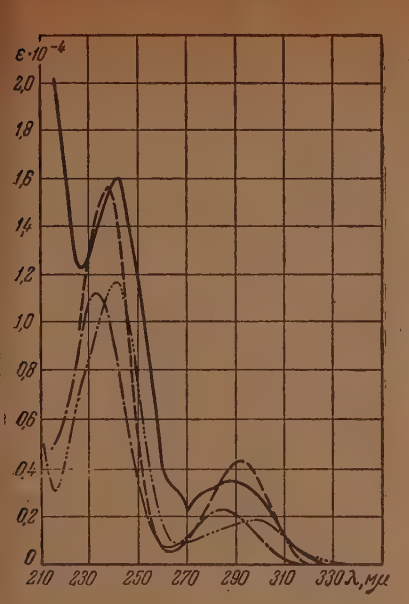
$$\text{пара} > \text{орто} > \text{мета}.$$

Это свидетельствует о том, что причину батохромных смещений нужно искать не только в индукционном влиянии галоида, но главным образом в возможности проявления сил сопряжения. Поскольку галоид, находящийся по отношению к аминогруппе в параместе, удален от аминогруппы наиболее длинной сопряженной цепью углеродных атомов, его батохромное действие проявляется наиболее сильно. Галоид в ортоместе действует значительно слабее. Ввиду того что заместители в метаместе не сопрягаются друг с другом, оттягивание электронов аминогруппы хлорфенильным остатком в этом случае будет наименьшим.

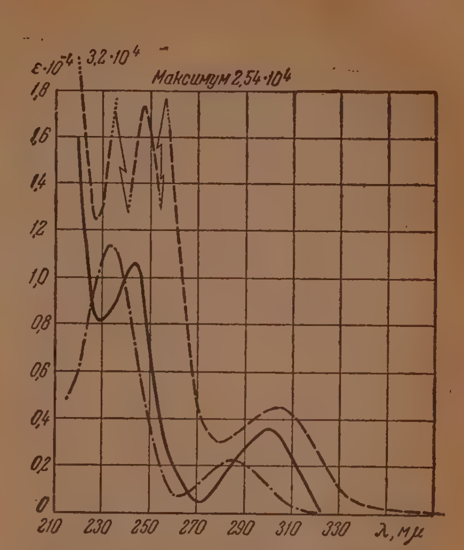
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные исследования проводились на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-1 в интервале от 210 до 700 mμ. В качестве растворителя применялся 96%-ный этиловый спирт. Влияние растворителя исключено. Все вещества были подвергнуты тщательной очистке (перекристаллизации из различных растворителей до постоянной температуры плавления или перегонки в вакууме). Для исследования брались одинаковые концентрации веществ.

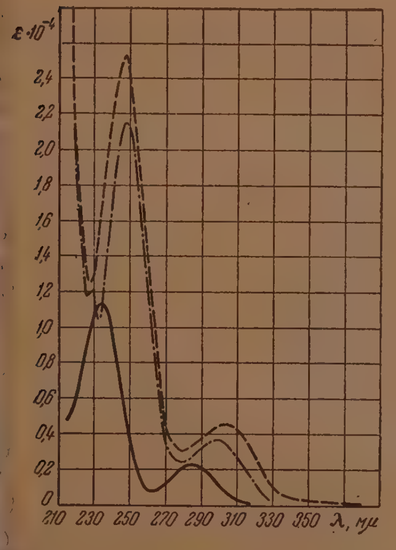
При переходе от моногалоидпроизводных к дигалоидпроизводным анилина наблюдается дальнейшее смещение полосы поглощения в сторону длинных волн (фиг. 1, 2, 3, табл. 1). Из трех исследованных нами дихлор-



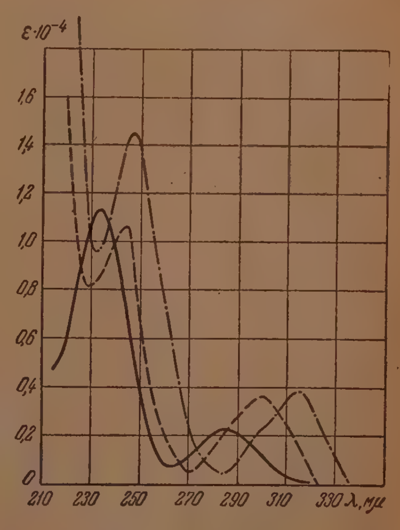
Фиг. 1. Спектры поглощения спиртовых растворов: — — — ортохлоранилина — метахлоранилина; — · — анилина; — · · — парахлоранилина



Фиг. 2. Спектры поглощения спиртовых растворов: — 2,5-дихлоранилина; — — 2,4-дихлоранилина; — · — анилина

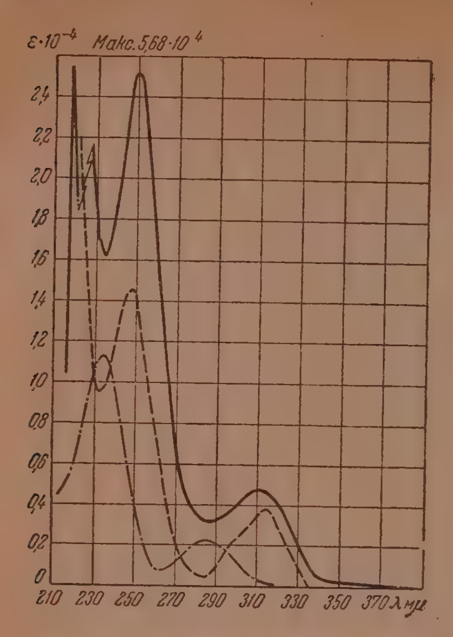


Фиг. 3. Спектры поглощения спиртовых растворов: — анилина; — — — 2,4-дихлоранилина; — · —3,4-дихлоранилина

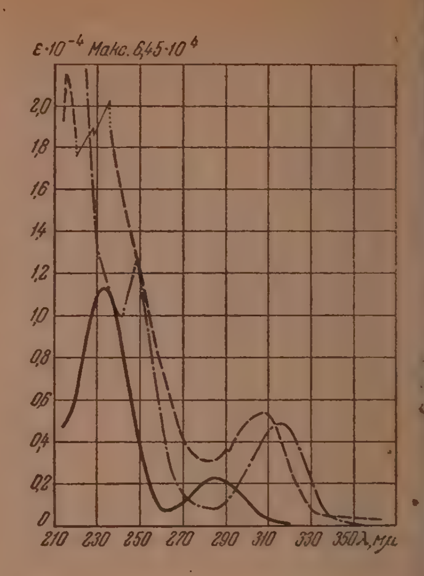


Фиг. 4. Спектры поглощения спиртовых растворов: — анилина; — — — 2,5-дихлоранилина; — · — 2,4,5-трихлоранилина

роизводных анилина (1, 2, 5-; 1, 3, 4-; 1, 2, 4-) наиболее сильное баторомное смещение главной полосы поглощения имеет место у 1, 2, 4-изоера (фиг. 2, табл. 1). Два других изомера имеют одинаковый максимум оглощения (табл. 1, фиг. 2, 3).

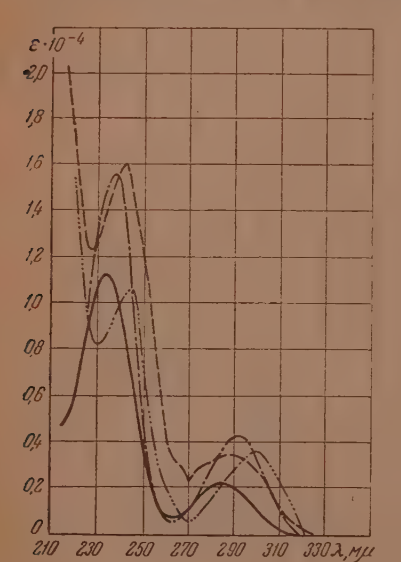


Фиг. 5. Спектры поглощения спиртовых растворов: — — — 2,4,5-трихлоранилина; — 3,4,5-трихлоранилина; — · — анилина



Фиг. 6. Спектры поглощения спиртовых растворов: — анилина; — — — 2,3,5,6-тетрахлоранилина; — . — 2,3,4,6-тетралхоранилина

Дальнейшее батохромное смещение максимума главной абсорбционной полосы происходит при введении в молекулу анилина трех и четырех атомов хлора (фиг. 4, 5, табл. 1), однако и их поглощение не выходит за пределы ультрафиолетовой области. 2, 4, 5-Трихлоранилин (λ_{max} 313 mμ) имеет более длинноволновый максимум по сравнению с 3, 4, 5-трихлорпроизводным (λ_{max} 310 mμ). Из двух исследованных нами тетрахлорпроизводных 2, 3, 4, 6-тетрахлоранилин имеет более высокое значение максимума поглощения, чем изомерное с ним 2, 3, 5, 6-тетрахлорпроизводное (фиг. 6, табл. 1).



Фиг. 7. Спектры поглощения спиртовых растворов: — анилина; — — — метахлоранилина; — . — ортохлоранилина; — . . — 2,5-дихлоранилина

В порядке возрастания значений главного максимума поглощения хлорпроизводные анилина располагаются в последовательности (см. ф-лы, стр. 858).

Нам казалось, что значительный теоретический интерес представляет исследование аддитивности влияния заместителей. С этой целью были сопоставлены наблюдаемые данные смещения главной полосы поглощения у ди- и полигалоидзамещенных анилина и вычисленные путем сложений соответствующих смещений моногалоидзамещенных (табл. 1, фиг. 3—7). Оказалось, что для галоидпроизводных

Таблица 1

Главные максимумы поглощения спиртовых растворов хлорпроизводных анилина

№ по пор.	Наименование амина	Формула амина	Главный максимум поглощения в mμ	Смещение максимума в mμ		Отклонение в mμ
				найденное	вычисленное	
1	Анилин	H_2N—	285	—	—	—
2	*m*-Хлоранилин	H_2N—, Cl	288	3	—	—
3	*o*-Хлоранилин	Cl, H_2N—	293	8	—	—
4	*p*-Хлоранилин	H_2N—, —Cl	300	15	—	—
5	2,5-Дихлор-анилин	Cl, H_2N—, Cl	300	15	11	4
6	3,4-Дихлор-анилин	Cl, H_2N—, —Cl	300	15	18	—3
7	2,4-Дихлор-анилин	Cl, H_2N—, —Cl	303	18	23	—5
8	2,3,5,6-Тетра-хлоранилин	Cl, Cl, H_2N—, Cl, Cl	308	23	22	1
9	3,4,5-Трихлор-анилин	Cl, H_2N—, —Cl, Cl	310	25	21	4
10	2,4,5-Трихлор-анилин	Cl, H_2N—, —Cl, Cl	313	28	26	2
11	2,3,4,6-Тетра-хлоранилин	Cl, Cl, H_2N—, —Cl, Cl	317	32	34	—2

$$H_2N-\langle\ \rangle < H_2N-\langle\ \rangle\text{-}Cl < H_2N-\langle\ \rangle\text{-}Cl < H_2N-\langle\ \rangle-Cl =$$

$$= H_2N-\langle\ \rangle(Cl)_2 = H_2N\langle\ \rangle(Cl)-Cl < H_2N-\langle\ \rangle(Cl)-Cl <$$

$$< H_2N-\langle\ \rangle(Cl)_4 < H_2N\langle\ \rangle(Cl)_2-Cl < H_2N-\langle\ \rangle(Cl)_2-Cl <$$

$$< H_2N\langle\ \rangle(Cl)_3-Cl$$

анилина наблюдаются сравнительно небольшие отклонения от аддитивности. Наиболее сильным отклонением от аддитивности (—5 mμ) характеризуется 2,4-дихлоранилин (табл. 1).

Величины подобного рода отклонений у 3,4- и 2,5-дихлоранилинов (—3 и 4 mμ), а также у 2, 3, 4, 6- и 2, 3, 5, 6-тетрахлоранилинов (—2 и 1mμ) попарно близки друг к другу, но противоположны по знаку. В случае трихлорпроизводных большее отклонение (4 mμ) наблюденного значения смещения главного максимума поглощения от рассчитанного имеет место у 3, 4, 5-изомера (табл. 1, рис. 1—7).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры поглощения спиртовых растворов моно-, ди-, три- и тетрахлорпроизводных анилина.
2. Показано закономерное смещение максимума главной абсорбционной полосы в сторону длинных волн с накоплением заместителей.
3. Установлено, что атомы хлора вызывают сравнительно небольшое отклонение от аддитивности действия заместителя. Величина этого отклонения зависит от числа и положения заместителей.

Ленинградский текстильный институт
им. С. М. Кирова
Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Purvis, J. Chem. Soc. 103, 1638 (1913).
2. I. E. Purvis, Mecceland, J. Chem. Soc. 103, 1088 (1913).
3. B. A. Измаильский, Выступление на Всесоюзном совещании от 11—14 июня 1951 года. Стенографический отчет 144, Изд. АН СССР, 1952.
4. A. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947, стр. 25.
5. C. C. Baly a. I. N. Collie, J. Chem. Soc. 87, 1332 (1905).
6. N. W. Hartley, J. Chem. Soc. 91, 319 (1907).
7. H. Ley u. H. Engelhardt, Z. phys. Chem. 74, 1 (1910).
8. H. Ley u. M. Ulrich., Ber. 42, 3440 (1909).
9. I. Pauer, Ann. Phys. 61, 363 (1897).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Д. Н. КУРСАНОВ, З. Н. ПАРНЕС, И. И. ЗАРЕЦКАЯ, И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ДЕЙТЕРИЯ

СООБЩЕНИЕ 3

В предыдущих работах [1, 2, 3] было показано, что диенон, образующийся при гидратации винилизопропенилацетилена (I), под влиянием кислот циклизуется в диметилциклопентенон (IV) по ионному межмолекулярному механизму, предложенному Назаровым [4]. При этом оказалось, что циклизации подвергается не аллилизопропенилкетон (II), а изомерный ему пропенилизопропенилкетон (III) [3]

```
CH3—C—C        CH3—C—C=O      CH3—C—C=O      CH3—C—C=O
    ‖  |||         ‖  |           ‖  |           |  |
  CH2  C         CH2  CH2       CH2  CH        CH  CH2
       |              |              ‖           \ /
       CH             CH             CH          CH
       ‖              ‖              |           |
       CH2            CH2            CH3         CH3
      (I)            (II)           (III)        (IV)
```

Ионный механизм циклизации диенона (III) в циклопентенон (IV) был доказан методом «меченых» атомов при помощи дейтерия [3]. Циклизация осуществлялась дейтерофосфорной кислотой и при этом был получен монодейтеродиметилциклопентенон (IVa), содержащий весь дейтерий при пятом атоме углерода:

```
CH3—C—CO              ┌ CH3—C—CO             CH3—C⊖—CO   ┐
    ‖  |                │     ‖  |                  |   |    │
   CH  CH   +D⊕         │   CH2  CHD             CH2  CHD  │   ——→
      //   ——→          │     ⊖ /       ——→        \  /    │   −H⊕
   CH                   │     CH                    CH     │
    |                   │     |                     |      │
   CH3                  └     CH3                   CH3    ┘
  (III)

          2     1
     CH3—C  —  CO
         ‖     |
      3CH   5CHD
   ——→   \ 4 /
          CH
          |
          CH3
         (IVa)
```

Как показал Назаров с сотрудниками [5], циклизации легко подвергаются и такие диеноны типа (III), которые не имеют в винильной группе на конце цепи атомов водорода. В этом случае образующиеся циклопентеноны содержат двойную связь в положении 4,5.

Для изучения механизма циклизации этого типа при помощи дейтерия мы избрали диенон (VIII), образующийся при гидратации диенина (V) под влиянием сернокислой ртути в водном метаноле с последующим отщеплением метанола от метоксикетона (VII) при помощи *p*-толуолсульфокислоты

$$(CH_3)_2CH-C(=C(CH_3)_2)-C\equiv C-CH=CH_2 \quad (V)$$

$$(CH_3)_2CH-C(=C(CH_3)_2)-CO-CH_2-CH=CH_2 \quad (VI)$$

$$(CH_3)_2CH-C(=C(CH_3)_2)-CO-CH_2-CHOCH_3-CH_3 \quad (VII)$$

$$(CH_3)_2CH-C(=C(CH_3)_2)-CO-CH=CH-CH_3 \quad (VIII)$$

$$(CH_3)_2CH-\overline{CH-CO-CH=C(CH_3)-C(CH_3)_2}\ (\text{цикл}) \quad (IX)$$

Циклизация кетона (VIII), как было показано Назаровым и Пинкиной [6], приводит к триметилизопропилциклопентенону (IX).

Задачей нашей работы было, применив для циклизации исходного диенона дейтерофосфорную кислоту, установить, протекает ли реакция циклизации по внутримолекулярному или по ионному межмолекулярному механизму, а в последнем случае также и определить место внедрения дейтерия в молекулу образующегося циклического кетона (IX). Ионный межмолекулярный механизм циклизации исходного диенона в циклопентенон (IX) удалось строго доказать при помощи дейтерия, так как при его циклизации дейтерофосфорной кислотой образуется монодейтероциклопентенон.

То, что внедрение дейтерия в молекулу циклопентенона (IX) происходит именно в процессе циклизации исходного диенона (VIII), а не путем дейтерообмена этих соединений, было показано специальными опытами. Циклопентенон (IX) в условиях циклизации вступает в реакцию обмена с дейтеросодержащей фосфорной кислотой лишь в очень малой степени, что можно видеть из табл. 1.

Таблица 1

Вычислено при обмене 1 Н в γ	Найдено дейтерия в γ	Обмен в %
1080	110	10
1030	70	7

Таким образом, циклопентенон (IX) вступает в реакцию обмена в условиях циклизации не более чем на 7—10% от вычисленной величины для обмена одного атома водорода.

Обменная способность исходного диенона (VIII) оказалась еще меньшей, что было установлено опытами по неполной циклизации этого диенона дейтеросодержащей фосфорной кислотой. Непрореагировавший диенон (VIII) и циклопентенон (IX) в этих опытах разгонялись на колонке в 25 теоретических тарелок и затем подвергались анализу на содержание в них дейтерия. При этом были получены следующие результаты (табл. 2).

Таблица 2

№ опыта	Найдено дейтерия в γ		Вычислено при обмене 1 Н в γ
	диенон (VIII)	циклический кетон (IX)	
1	40	240	920
2	35	245	1050

Как видно из табл. 2, возвратившийся из опытов по частичной циклизации исходный диенон (VIII) содержал ничтожное количество дейтерия, в то время как циклический кетон (IX) был значительно обогащен дейтерием, внедрившимся в процессе циклизации из обогащенной дейтерием фосфорной кислоты.

Положение дейтерия в циклопентеноне (IXa) было установлено путем озонирования его в кетокислоту (X), которая затем была окислена бромной щелочью в диметилизопропилянтарную кислоту (XI). Оказалось, что почти весь содержащийся в циклопентеноне дейтерий сохранился в диметилизопропилянтарной кислоте.

Содержание дейтерия в исходном циклопентеноне (IXa) и в полученной при его озонировании и окислении кислоте (XI) можно видеть из следующих данных:

	Найдено дейтерия в γ
Циклический кетон (IXa)	70 100
Кислота (XI)	62 100

Из этих данных следует, что внедрившийся в процессе циклизации дейтерий находится в молекуле циклического кетона (IXa) практически полностью при C_2

$$(CH_3)_2CH-\overset{2}{C}D-\overset{1}{C}O;\ (CH_3)_2C^3<;\ {}^5CH=\overset{4}{C}(CH_3)\ \text{(IXa)} \xrightarrow{O_3}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2CH-CD(COOH)-C(CH_3)_2-COCH_3\ \text{(X)} \xrightarrow{NaOBr} (CH_3)_2CH-CD(COOH)-C(CH_3)_2-COOH\ \text{(XI)}$$

Полученные результаты показывают, что вступающий в циклизацию диенон имеет дивинильное строение (VIII), а не винилаллильное строение (VI), соответствующее нормальному течению реакции гидратации

исходного диенина (V). Эти экспериментальные данные приводят к следующей схеме механизма реакции циклизации:

$$\underset{\text{(VIII)}}{(CH_3)_2CH-\underset{\underset{C(CH_3)_2}{\|}}{C}-CO-CH=CH-CH_3} \xrightarrow{+D^{\oplus}} \left[(CH_3)_2CH-\underset{\underset{\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2}{|}}{CD}-CO-CH=CH-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH-CD-CO-\overset{\oplus}{CH}-CH(CH_3)-C(CH_3)_2 \,(\text{цикл}) \right] \xrightarrow{-H^{\oplus}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{(IXa)}}{(CH_3)_2CH-CD-CO-CH=C(CH_3)-C(CH_3)_2 \,(\text{цикл})}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализы на содержание дейтерия проводились по ранее описанной методике [7].

Получение диенона (VIII). Применявшийся для циклизации диенон (VIII) получен гидратацией диенина (V) в водном метаноле с последующим отщеплением метанола от 2-метокси-5-изопропил-6-метил-5-гептен-4-она (VII) при нагревании с *p*-толуолсульфокислотой [6]. При перегонке из колбы Фаворского получено вещество с т. кип. 94—98° (12 мм); n_D^{20} 1,4715. Затем вещество было разогнано на колонке с одиночными витками стеклянной спирали эффективностью в 25 теоретических тарелок. При этом из 44 г сырого продукта выделен 31 г чистого диенона с т. кип. 93—93,5° (12 мм); n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 0,8799; найдено *MR* 52,9; вычислено *MR* 52,0. Этот диенон применялся нами для опытов по циклизации.

Циклический кетон (IX). Циклический кетон (IX) получен циклизацией диенона (VIII) фосфорной кислотой (уд. вес 1,76), как было описано ранее [6]. Полученное вещество имело т. кип. 98—100° (10 мм); n_D^{19} 1,4760. При разгонке на упомянутой выше колонке из 40 г этого продукта выделено 33 г чистого циклического кетона (IX) с т. кип. 112—112,5° (17 мм); n_D^{20} 1,4779; d_4^{20} 0,9245. Этот кетон применялся для опытов по исследованию дейтерообмена.

Исследование обменоспособности циклического кетона (IX). К 5,1 г циклического кетона (IX) прибавлено из капельной воронки 5,55 г обогащенной дейтерием фосфорной кислоты (98%) с избыточной плотностью 22 200 γ. После 2-часового контакта смесь постепенно выливалась в раствор бикарбоната натрия и циклический кетон экстрагировался эфиром. После высушивания эфирного раствора, отгонки эфира и перегонки продукта в вакууме получено 4,5 г циклического кетона (IX) с т. кип. 93° (8 мм). Вода сожжения этого кетона имела избыточную плотность 110 γ вместо 1080 γ, вычисленных для обмена одного атома водорода.

Неполная циклизация диенона (VIII). К 23,0 г диенона (VIII) постепенно при охлаждении и перемешивании добавлено 21,25 г обогащенной дейтерием фосфорной кислоты (98%) с избыточной плотностью 22 200 γ. После 2-часового контакта продукт обрабатывался раствором бикарбоната,

эфирный раствор сушился и после отгонки эфира смесь была разогнана на колонке на следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 89,1—89,4° (12 мм); n_D^{20} 1,4729; 4,5 г
Фр. II, т. кип. 91,0—91,4° (12 мм); n_D^{20} 1,4732; 2,0 г
Фр. III, т. кип. 91,4—101,2° (12 мм); n_D^{20} 1,4750; 1,5 г
Фр. IV, т. кип. 101,2—102,8° (12 мм); n_D^{20} 1,4777; 6,5 г

Фракция IV представляет собой циклический кетон (IX). Вода сожжения этого кетона имела избыточную плотность 240 γ. Фракция I представляет собой исходный диенон (VIII). Вода сожжения его имела избыточную плотность 26 γ. Избыточная плотность воды сожжения фракции III 50 γ. Вычислено для обмена одного атома водорода 1050 γ. При повторении этого опыта получены аналогичные результаты — избыточная плотность воды сожжения циклического кетона (IX) — 240 γ, диенона (VIII) — 40 γ; вычислено для обмена одного атома водорода 920 γ.

Монодейтероциклопентенон (IXa). Для опыта по циклизации взято 14,4 г диенона (VIII) и фосфорная кислота, полученная из 9,6 г пятиокиси фосфора и 4,4 г окиси дейтерия. Циклизация проводилась, как обычно, при 20—21° в течение 8 час. После обычной обработки смесь перегнана из колбочки Фаворского и при этом получено 12 г циклического кетона (IXa) с т. кип. 113—114° (18 мм); n_D^{20} 1,4776. Проба этого кетона была исследована на содержание дейтерия. Избыточная плотность воды сожжения оказалась равной 3895 γ. Так как вода сожжения разбавляется в 18 раз имеющимися в молекуле атомами водорода, то избыточная плотность одного внедрившегося водорода равна 3895·18=70 100 γ.

Озонирование монодейтероциклопентенона (IXa). В раствор 10 г циклического кетона (IXa) в 45 мл сухого хлороформа пропускался в течение 16 час. озонированный кислород со скоростью 3—4 л/час (концентрация озона 6%). Затем раствор озонида был вылит в 20 мл воды и в течение 34 час. перемешивался при температуре 60—65°. Кислоты были нейтрализованы содой (11,5 г). Нейтральные продукты экстрагировались эфиром. После отгонки эфира осталось 2,2 г густой темнокоричневой жидкости. От раствора солей вода была отогнана в вакууме, соли обработаны 25 мл концентрированной соляной кислоты. Органические кислоты экстрагированы эфиром и высушены сульфатом натрия.

При перегонке кислот было выделено 1,2 г муравьиной кислоты (т. кип. 100—102°) и 5,1 г высших кислот с т. кип. 100—125° (4 мм). При вторичной разгонке этих кислот была собрана фракция в количестве 1,8 г с т. кип. 120—125° (4 мм), из которой после длительного стояния (1—1,5 месяца) выпало 0,4 г кристаллической α-дейтеро-α-изопропил-β,β-диметиллевулиновой кислоты (X) с т. пл. 48° [6].

Окисление монодейтерокетокислоты (X) бромной щелочью. В раствор 0,66 г едкого натра в 7 мл воды внесено 0,34 г кислоты (X) и затем по каплям при непрерывном перемешивании и охлаждении ледяной водой добавлялось 1,04 г брома. После прибавления брома перемешивание при комнатной температуре продолжалось 3,5 часа. Бромоформ был экстрагирован эфиром. От раствора солей отогнана вода в вакууме; соли разложены 20 мл концентрированной соляной кислоты. Органические кислоты экстрагированы эфиром и высушены сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перекристаллизован из горячей воды. Получено 202 мг α-дейтеро-α-изопропил-β,β-диметилянтарной кислоты (XI) с т. пл. 134—135° [6].

Вода, полученная при сожжении этой кислоты, имела избыточную плотность 3880 γ; при пересчете на один внедрившийся водород 3880·16 = =62 100 γ. Таким образом, почти весь дейтерий остался в молекуле кислоты (XI). Это однозначно доказывает представленный в теоретической части ионный механизм реакции циклизации диенона (VIII).

ВЫВОДЫ

1. Под влиянием дейтерофосфорной кислоты диенон (VIII) циклизуется в монодейтероциклопентенон (IXa), который при озонировании дает дейтерокетокислоту (X), а последняя при окислении бромной щелочью превращается в дейтеродикарбоновую кислоту (XI).

2. Диенон (VIII) и циклический кетон (IX) практически не обменивают свои водороды на дейтерий в условиях циклизации и, следовательно, внедрение дейтерия в молекулу циклического кетона происходит лишь в момент самой циклизации.

3. Полученные данные однозначно доказывают представленный в теоретической части статьи ионный механизм этой реакции циклизации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, № 1, 65.
2. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, И. И. Зарецкая, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 114.
3. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 3, 519.
4. И. Н. Назаров, Усп. хим. 20, 72 (1951).
5. И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ 19, 1870 (1949); 20, 1441, 1449, 1837 (1950).
6. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, ЖОХ, 19, 1870, (1849).
7. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 592.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. С. ЛАНДСБЕРГ, А. Ф. ПЛАТЭ, П. А. БАЖУЛИН, А. Л. ЛИБЕРМАН, Е. А. МИХАЙЛОВА, М. М. СУЩИНСКИЙ, Г. А. ТАРАСОВА, С. А. УХОЛИН, С. В. ВОРОНЬКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

СООБЩЕНИЕ 5. БЕНЗИН ИЗ ЭМБЕНСКОЙ НЕФТИ

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования инди-идуального углеводородного состава бензина с концом кипения 150° з мало сернистой эмбенской нефти Косчагылского месторождения из кважины № 6 привоза 1949 г. Иссле-ование проводилось ранее описанным омбинированным методом [1], исполь-ованным при исследовании двух бен-инов из нефтей Казанбулакского ме-торождения [2], двух сураханских ензинов [3] и бензина из туймазинской ефти [4]. Так же как и в случае бен-инов из казанбулакской и таймазин-кой нефтей, исследованный в настоящей аботе бензин был получен разгонкой ефти непосредственно в лаборатории.

В результате проведенного иссле-ования бензин из эмбенской нефти ыл расшифрован на 81,1%. Всего в эм найдено 50 углеводородов, содержание которых было определено оличественно. Распределение их по классам показано в табл. 1.

Таблица 1

Распределение найденных углеводородов по классам

Наименование классов углеводородов	Число углеводородов в бензине
Парафины	22
Циклопентаны	9
Циклогексаны	13
Ароматические	6
	50

При дальнейшем изложении бензин из эмбенской нефти для кратко-ти обозначен ЦЭ-1. Буквенные обозначения фракций приняты такие же, ак и в упомянутых выше работах [1—4]. Все индивидуальные углево-ороды, найденные в бензине, вычислены в весовых процентах на цельный ензин и приведены в табл. 2. В этой же таблице приведен общий коли-ественный баланс всего исследования. Данные табл. 2 позволяют устано-ить групповой состав бензина с учетом в отдельности парафинов нормаль-ого и разветвленного строения, а также в отдельности циклопентановых циклогексановых углеводородов. Это показано в табл. 3.

Как видно из табл. 2 и 3, бензин из эмбенской нефти является преиму-ественно нафтеновым (56,1%). При этом отношение между количе-вами циклопентановых и циклогексановых углеводородов равняет-0,48.

Только 21,8% парафиновых углеводородов от общего количества пара-нов имеет нормальное строение и при этом главным образом за счет зкомолекулярных парафинов (C_3, C_4, C_5 и C_6). Изопарафины в исследо-нном бензине содержат 88% парафинов с третичным атомом углерода 12% — с четвертичным. Таким образом, среди разветвленных парафи-в преобладают углеводороды с третичным атомом углерода. Большая

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензине ЦЭ-1

Наименование углеводорода	Содержание в вес. % на ЦЭ-1	Наименование углеводорода	Содержание в вес. % на ЦЭ-1
Парафиновые углеводороды			
Пропан	0,18	2,2-Диметилпентан	0,66
н. Бутан	1,75	2,3-Диметилпентан	1,99
Изобутан	1,28	2,4-Диметилпентан	0,33
н. Пентан	1,77	3,3-Диметилпентан	0,60
2-Метилбутан	3,55	н. Октан	0,43
Неопентан (?)	0,13	3-Метилгептан	1,07
н. Гексан	0,70	4-Метилгептан	0,54
2-Метилпентан	1,77	2,2-Диметилгексан	0,15
3-Метилпентан	1,27	2,4-Диметилгексан	0,59
2,2-Диметилбутан	0,55	3-Метилоктан	0,82
2,3-Диметилбутан	0,96	4-Метилоктан	1,10
		Всего	22,2
Циклопентановые углеводороды			
Циклопентан	0,32	цис-1,3-Диметилциклопентан	1,59
Метилциклопентан	3,51	транс-1,3-Диметилциклопентан	1,99
Этилциклопентан	0,99	1,2,3-Триметилциклопентан	2,52
1,1-Диметилциклопентан	0,88	1,2,4-Триметилциклопентан	4,10
Транс-1,2-Диметилциклопентан	2,39		
		Всего	18,3
Циклогексановые углеводороды			
Циклогексан	4,64	1-Метил-2-этилциклогексан	0,39
Метилциклогексан	13,06	1-Метил-3-этилциклогексан	0,58
Этилциклогексан	1,89	1-Метил-4-этилциклогексан	0,58
1,1-Диметилциклогексан	0,98	1,1,3-Триметилциклогексан	3,39
1,2-Диметилциклогексан	2,27	1,2,4-Триметилциклогексан	0,97
1,3-Диметилциклогексан	6,19	1,3,5-Триметилциклогексан	0,58
1,4-Диметилциклогексан	2,27		
		Всего	37,8
Ароматические углеводороды		Другие циклогексановые углеводороды состава C_9H_{18} (не расшифрованы)	(0,78)
Бензол	0,04	Расшифровано	81,1
Толуол	0,54	Остались нерасшифрованными	7,58
Этилбензол	0,12	Сернистые соединения вместе с потерями	0,96
o-Ксилол	0,54	Потери	7,94
m-Ксилол	1,18	Остатки в колбе при разгонке	2,38
p-Ксилол	0,42		
Всего	2,8	Всего в % на ЦЭ-1	100,0

часть (~75%) всех изопарафинов с третичными углеродными атомами имеет только одну боковую цепь, а остальные имеют по две боковые цепи.

При рассмотрении состава парафинов по группам углеводородов є одинаковым молекулярным весом видно, что из углеводородов состава C_5 и C_6 в бензине найдены все возможные изомеры. Из углеводородов состава C_7 в этом бензине имеются лишь все возможные диметилпентаны. Из углеводородов состава C_8 найден н. октан, правда, в очень малом количестве (0,43%), и два метилгептана (не найдено 2-метилгептана). Из изооктанов, содержащих две боковые цепи, найдены лишь два изомера — 2,2- и 2,4-диметилгексаны. Сильно разветвленные изооктаны в ЦЭ-1 полностью отсутствуют. Из парафинов C_9 найдены всего два углеводорода: 2- и 3-метилоктаны. Таким образом, с увеличением молекулярного веса число различных изомеров углеводородов парафинового ряда и общее содержание парафиновых углеводородов одинакового молекулярного веса уменьшается.

Таблица 3

Групповой состав бензина ЦЭ-1

Наименование углеводородов	Содержание в вес. % на бензин
Парафины нормальные	4,8
Парафины с третичным атомом углерода	15,3
Парафины с четвертичным атомом углерода	2,1
Циклопентаны	18,3
Циклогексаны	37,8
Ароматика	2,8

Содержание циклопентана в бензине незначительно. Среди циклопентановых углеводородов с одной боковой цепью преобладает метилциклопентан. Из циклопентановых углеводородов с двумя боковыми цепями в бензине, кроме цис-1,2-диметилциклопентана, присутствуют все возможные диметилциклопентаны, в том числе 1,1-диметилциклопентан. Следует отметить, что, как видно из табл. 2, среди диметилциклопентанов транс-формы во всех случаях преобладают над цис-формами. Кроме диметилциклопентанов в бензине ЦЭ-1 содержится значительное количество триметилциклопентанов. С увеличением молекулярного веса циклопентановых углеводородов их содержание в бензине ЦЭ-1 возрастает.

Содержание циклогексановых углеводородов в бензине ЦЭ-1 в два раза больше, чем содержание циклопентановых (37,8 и 18,3%). Обращает на себя внимание сравнительно высокое содержание метилциклогексана (13,06%) по сравнению с другими представителями углеводородов этого класса. Из циклогексанов с двумя метильными группами больше всего в бензине содержится 1,3-диметилциклогексана; 1,2- и 1,4-диметилциклогексаны присутствуют в одинаковых количествах. Среди метилэтилциклогексанов также заметно преобладание углеводородов с боковыми цепями в положении 1,3. Среди триметилциклогексанов преобладает 1,1,3-триметилциклогексан с четвертичным атомом углерода. Процентное содержание циклогексановых углеводородов с увеличением молекулярного веса возрастает незначительно.

Содержание ароматических углеводородов в бензине ЦЭ-1 (2,8%) очень мало по сравнению с содержанием других классов углеводородов. Содержание в бензине отдельных ароматических углеводородов уменьшается в следующем порядке: *m*-ксилол, толуол, *о*-ксилол, *p*-ксилол, этилбензол и бензол. Здесь, так же как и среди циклогексановых углеводородов, заметно преобладание углеводородов с одной боковой цепью или с двумя боковыми цепями в мета-положении. Кроме того, как и в случае циклопентановых углеводородов, наблюдается резкое увеличение процентного содержания ароматических углеводородов с увеличением их молекулярного веса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

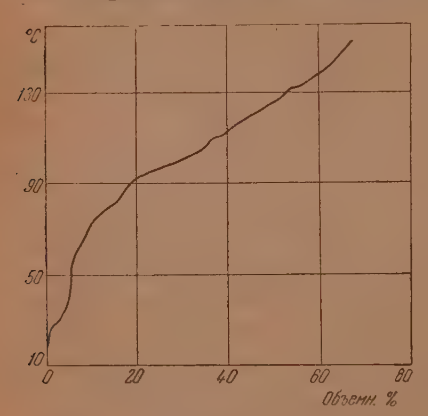
Получение широкой фракции ШЭ-1 и ее разгонка. От нефти из медны бачков отгонялась с каплеотбойником фракция ШЭ-1 с концом кипени 200°. Выделяющиеся газообразные углеводороды улавливались в ловушка охлаждаемых до —70°, и по окончании разгонки присоединялись к дести лату. Полученная фракция ШЭ-1 имела следующие свойства: n_D^{20} 1,424 d_4^{20} 0,7579; анилиновая точка 51,3°; содержание серы 0,024* вес.%

Таблица 4

Результаты разгонки бензина ШЭ-1

Наименование фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес в г	Содержание фракции в вес. %	
			на ШЭ-1	на ЦЭ-1
Взято для перегонки	—	2005	100,0	
Газовая часть $К_1$Э-1	—	59	2,94	4,24
Легкая фракция ЛЭ-1	21,8—54,9	89	4,44	6,39
Основная фракция АЭ-1	54,9—150,1	1244	62,04	89,355
Остаток	Выше 150,1	594	29,63	—
Потери	—	19	0,95	—

Результаты разгонки широкой фракции на колонке эффективность в 25 теоретических тарелок приведены в табл. 4 и на фиг. 1. Полученна фракция АЭ-1 имела следующие свой ства: n_D^{20} 1,4170; d_4^{20} 0,7561; анили новая точка 48,2°; содержание сер 0,0106 вес.%. В дальнейшем вс расчеты содержания индивидуальны углеводородов и фракций, получаю шихся на отдельных стадиях иссле дования, производились на цельны бензин ЦЭ-1, состоящий из фракци $К_1$, Л и А, т. е. из всего, что выкипае до 150°. Таким образом, ЦЭ-1 состав лял 1392,2 г.



Фиг. 1. Кривая разгонки ШЭ-1

Исследование газов и легко фракции ($К_1$ и Л). Газовая част $К_1$Э-1 и легкая фракция ЛЭ-1 содер жали сернистые соединения. Дл удаления легко испаряющихся сер нистых соединений ампула с газо вой частью $К_1$Э-1 присоединялась к системе, состоящей из последовательн соединенных промывалок с концентрированным едким натром и серно кислотой, колонки с силикагелем и змеевиковых ловушек, охлаждаемы жидким воздухом. Газы медленно пропускались через эту систему и кон денсировались в змеевиковых ловушках. Для вытеснения газообразны углеводородов через систему пропускался азот. После взвешивания ампул и змеевиковых ловушек до и после опыта к этой же системе присоедин лась ампула с фракцией Л, которая под конец опыта нагревалась до +30°

* Содержание серы определялось методом сжигания в лампе.

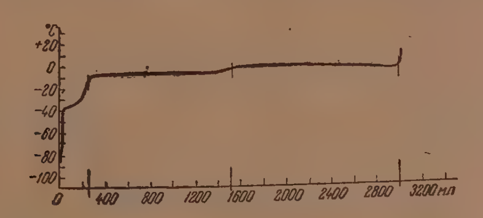
Выделившийся при этом газ собирался в те же ловушки вместе с газом из газовой фракции $К_1$ и также вытеснялся азотом из системы. Соединенный очищенный газ обозначен буквой $К_1'$, а соединенные неиспарившиеся остатки обозначены буквой Л'. Результаты опытов по очистке газов фракций $К_1$ и Л от сернистых соединений приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты очистки газов $К_1$Э-1 от сернистых соединений

Наименование фракций	Вес в г			Содержание фракции в вес. %	
	$К_1$Э-1	ЛЭ-1	Всего	на $К_1$+Л	на ЦЭ-1
Взято для очистки	59,2	89,0	148,2	100,0	10,63
Газ $К_1'$Э-1	50,5	0,70	51,2	34,55	3,67
Легкая фракция Л'Э-1	7,04	86,83	93,8	63,29	6,73
Сернистые соединения вместе с потерями	1,70	1,50	3,2	2,16	0,23

Разгонка очищенного газа $К_1'$ производилась на колонке Подбельняка. Результаты разгонки приведены в табл. 6 и на фиг. 2.



Фиг. 2. Кривая разгонки КЭ-1 на колонке Подбельняка

Остаток после разгонки газа с температурой кипения выше +16° з-за малого его количества не был присоединен к легкой фракции Л'

Таблица 6

Результаты разгонки газа $К_1'$Э-1

Наименование углеводорода	Вес в г	Содержание углеводородов в вес. %	
		на $К_1'$Э-1	на ЦЭ-1
Взято для разгонки	8,68	100,0	[illegible],67
Пропан	0,429	4,94	0,18
Изобутан	3,036	34,93	1,28
н. Бутан	3,448	39,72	1,46
Неопентан (?)	0,058	0,67	$0{,}02_5$
Остаток с т. кип. выше +16°	1,35	15,55	0,57
Потери	0,36	4,15	0,15

(как это предусмотрено по схеме [1]); его количественный состав оценен на основании показателя преломления n_D^{20} 1,3541; он содержал в вес. %:

	На остаток	На ЦЭ-1
Изопентан . . .	88,85	0,51
н. Пентан . . .	11,15	0,06

Легкая фракция Л′Э-1 бензина также содержала сернистые соединения. Последние удалялись при помощи хроматографической адсорбции. Фракция пропускалась при температуре от —10 до —45° через адсорбционную колонку, наполненную силикагелем, и вытеснялась сначала спиртом, а затем водой. Результаты этих опытов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты адсорбционного отделения сернистых соединений от легкой фракции Л′Э-1

Наименование фракции	Вес в г	Содержание фракции в вес. %	
		на фракцию Л′Э-1	на ЦЭ-1
Пропущено Л′Э-1	36,05	100,0	6,73
Обессеренная легкая фракция $Л_1$′Э-1	35,16	97,53	6,56
Сернистые соединения вместе с потерями . . .	0,89	2,47	0,17

Отгонка газа (дебутанизация) от обессеренной легкой фракции производилась также на колонке Подбельняка. Результаты разгонки приведены в табл. 8.

Таблица 8

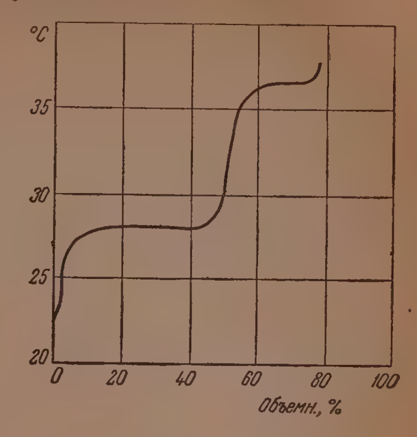
Результаты дебутанизации и разгонки обессеренной легкой фракции $Л_1$′Э-1

Наименование углеводорода	Вес в г	Содержание углеводородов в вес. %	
		на $Л_1$′Э-1	на ЦЭ-1
Взято для разгонки	[illegible],15	100,0	6,56
н. Бутан	1,56	4,44	0,29
Неопентан (?)	0,54	1,54	0,10
Дебутанизированная легкая фракция . . .	32,50	92,46	6,07
Потери	0,55	1,56	0,10

Исследование дебутанизированной фракции МЭ-1. Разгонка фракции МЭ-1 проводилась на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Одновременно с отбором фракций снималась кривая разгонки (фиг. 3). Количество полученных фракций и их свойства приведены в табл. 9. Как видно из табл. 9, константы фракции I вполне отвечают константам чистого 2-метилбутана (т. кип. 27,85°; n_D^{20} 1,3537 и d_4^{20} 0,6197), а константы фракции II близки к константам чистого н. петана (т. кип. 36,07°, n_D^{20} 1,3575, d_4^{20} 0,6262). Таким образом, количества полученных фракций отвечают содержанию этих углеводородов в бензине.

Остаток фракции МЭ-1, как показало исследование спектра комбинационного рассеяния света, имеет следующий состав:

Содержание в вес. %	На остаток	На ЦЭ-1
2,2-Диметилбутан	40	0,43
Циклопентан .	30	0,32
2-Метилпентан .	20	0,21
н. Пентан . . .	10	0,11



Фиг. 3. Кривая разгонки МЭ-1

Отделение ароматических углеводородов от смеси парафинов и нафтенов в основной фракции АЭ-1. Фракция АЭ-1 подвергалась хроматографическому адсорбционному разделению на ароматику БЭ-1 и парафинонафтеновую фракцию ВЭ-1. Так как содержание ароматики во фракции А небольшое (6%), то адсорбционное разделение проводилось с выделением промежуточной фракции. Для полного разделения промежу-

Таблица 9

Результаты разгонки легкой части МЭ-1

Пределы кипения в °C (760 мм)	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °C	Содержание фракции в вес. % на МЭ-1	Содержание фракции в вес. % на ЦЭ-1
Взято для разгонки	31,6	—	—	—	100,00	6,07
20,0—32,0	15,8	1,3540	0,6190	76,8	50,00	3,04
32,0—37,7	8,3	1,3574	0,6252	71,1	26,27	1,60
Остаток	5,5	1,3792	0,6732	59,7	17,56	1,07
Потери	1,9				6,17	0,37

Таблица 10

Хроматографическое разделение фракции АЭ-1

Взято фракции АЭ-1 в г	Результаты разделения: ароматика БЭ-1				парафино-нафтеновая часть ВЭ-1				потери		
	факт. в г	испр. в г	% на АЭ-1	% на ЦЭ-1	факт. в г	испр. в г	% на АЭ-1	% на ЦЭ-1	в г	% на АЭ-1	% на ЦЭ-1
11,46,3	42,9	43,3	3,8	3,37	1095,1	1095,77	95,6	85,41	7,3	0,63	0,56

точная фракция вторично подвергалась хроматографической адсорбции при помощи пентана в качестве смешающей жидкости. Результаты разделения сведены в табл. 10.

Выделенные фракции имели следующие свойства:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С	Содержание серы в вес. %
БЭ-1	1,4902	0,8536	—	~0,02
ВЭ-1	1,4152	0,7505	51,2	0

В табл. 10 приведены как фактически выделенные количества фракций, так и исправленные: последние получены прибавлением к фактическому количеству тех количеств фракций, которые израсходованы для проведения качественных реакций на ароматические углеводороды и для определения показателя преломления.

Деароматизированная фракция В не содержала серы. Ароматическая фракция Б содержала ~0,02% серы, что составляет ~7% от всей серы, содержавшейся в исходном бензине А.

Исследование ароматики БЭ-1. Ароматические углеводороды БЭ-1 разгонялись на колонке эффективностью ~40 теоретических тарелок. Одновременно снималась кривая разгонки и отбирались фракции, отвечающие бензолу, толуолу и ксилолам. Ксилольная фракция (III) исследовалась при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Результаты разгонок, свойства фракций и результаты оптического анализа приведены в табл. 11. Для того чтобы при перегонке выгнать из колбы всю ксилольную фракцию, к концу перегонки добавлялся чистый декалин.

Таблица 11

Результаты разгонки ароматики БЭ-1

Фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. %	
					на БЭ-1	на ЦЭ-1
	Взято для разгонки	38,6	1,4902	0,8536	100,00	3,37
I	89,2—103,7	0,45	1,4543	0,7811	1,17	0,04
II	103,7—127,9	6,1	1,4768	0,8312	15,80	0,54
III	127,9—150,0	28,2	1,4941	0,8607	73,06	2,46
	Остаток	1,4			3,63	0,12
	Потери	2,45			6,35	0,21

Из полученных данных видно, что по своим физическим свойствам фракцию I можно рассматривать как бензольную, а фракцию II — как толуольную. Отсюда можно принять, что количества этих фракций отвечают содержанию бензола и толуола в бензине.

Результаты оптического анализа фракции III

	Содержание углеводорода в вес %	
	На фракцию III	На ЦЭ-1
о-Ксилол	22	0,54
m-Ксилол . . .	48	1,18
p-Ксилол	17	0,42
Этилбензол . .	5	0,12
Не расшифровано	8	0,20

Присутствие сернистых соединений во фракциях ароматики мешало четкости разгонки и отразилось на константах выделенных углеводородов.

Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. Парафино-нафтеновая фракция В подвергалась каталитической дегидрогенизации для превращения циклогексановых углеводородов в ароматические. Фракция В пропускалась над железо-платиновым катализатором при 300° со скоростью 0,8—1,0 л/л·час непрерывно в течение суток. Полученные результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

Дегидрогенизация парафино-нафтеновой части ВЭ-1

Фракция	Взято фракции ВЭ-1 в г	Получено фракции ГЭ-1				Водород и потери		
		факт. в г	испр. в г	в вес. %		в г	в % на ВЭ-1	в % на ЦЭ-1
				на ВЭ-1	на ЦЭ-1			
ВЭ-1	748,0	704,4	704,4	94,17	80,43	43,6	5,83	4,98

В этой таблице исправленные количества катализата Г получены прибавлением к фактическим количествам Г тех количеств его, которые были израсходованы на определения показателя преломления. Потери включают в себя водород, выделяющийся при дегидрогенизации гексаметиленов, количество которого не определялось.

Физические свойства исходной фракции В и полученного после дегидрогенизации катализата Г следующие:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С
ВЭ-1	1,4152	0,7505	51,2
ГЭ-1	1,4413	0,7840	+15,4

Физические свойства полученного катализата указывают, что бензин из эмбенской нефти содержит значительное количество циклогексановых углеводородов.

Разделение катализата ГЭ-1 на ароматические углеводороды и смесь парафинов и циклопентанов. Катализат ГЭ-1 подвергался хроматографическому адсорбционному разделению на ароматику ДЭ-1, образовавшуюся в результате дегидрогенизации циклогексановых углеводородов, и парафино-циклопентановую фракцию ЕЭ-1. Катализат ГЭ-1, содержавший ~40% ароматических углеводородов (что было определено в отдельной пробе), разделялся непосредственно с изопентаном, без выделения промежуточной фракции. Результаты разделения катализата ГЭ-1 приведены в табл. 13.

Таблица 13

Хроматографическое разделение катализата ГЭ-1

Взято катализата ГЭ-1 в г	Результаты разделения										
	Ароматика ДЭ-1				парафино-циклопентановая часть ЕЭ-1				Потери		
	факт. в г	испр. в г	в % на ГЭ-1	в % на ЦЭ-1	факт. в г	испр. в г	в % на ГЭ-1	в % на ЦЭ-1	в г	в % на ГЭ-1	в % на ЦЭ-1
539,7	216,8	221,3	41,00	32,95	301,2	301,2	55,81	44,89	17,20	3,19	2,57

Выделенные фракции ДЭ-1 и ЕЭ-1 после отгонки изопентана имели следующие константы:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С
ДЭ-1	1,4966	0,8659	—
ЕЭ-1	1,4073	0,7352	57,9

Исследование ароматики Д. Ароматические углеводороды ДЭ-1, получившиеся в результате дегидрогенизации циклогексановых углеводородов, разгонялись на колонке эффективностью $\sim$ 40 теоретических тарелок (аналогично ароматике Б). Результаты разгонки свойства фракций и результаты оптического анализа приведены в табл. 14. В этой же таблице приведены результаты пересчета количеств выделенных фракций ароматических углеводородов на количества соответствующих им циклогексановых углеводородов, содержавшихся в исходом бензине.

Таблица 14

Результаты разгонки фракции ароматики ДЭ-1

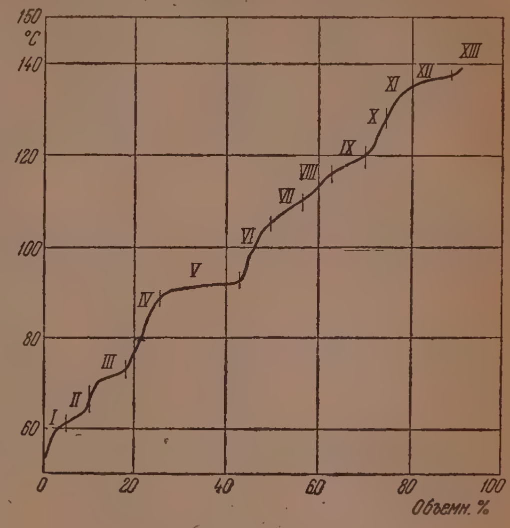
Фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. % на ДЭ-1	Содержание соответствующих циклогексанов в вес. % на ЦЭ-1
	Взято для разгонки	61,1	1,4966	0,8659	100,00	
I	78,4—100,0	7,5	1,4971	0,8712	12,27	4,36
II	100,0—128,0	22,0	1,4953	0,8641	36,01	12,64
III	128,0—150,0	22,15	1,4970	0,8655	36,25	12,63
IV	150,0—173,5	6,85	1,4980	0,8695	11,21	3,89
	Остаток	0,45			0,74	0,25
	Потери	2,15			3,52	1,23
					Всего	35,00

Ароматические углеводороды	Содержание в вес. % на фракцию III	Циклогексановые углеводороды	Содержание в вес. % на ЦЭ-1
Результаты оптического анализа фракции III			
o-Ксилол	18	1,2-Диметилциклогексан	2,27
m-Ксилол	49	1,3-Диметилциклогексан	6,19
p-Ксилол	18	1,4-Диметилциклогексан	2,28
Этилбензол	15	Этилциклогексан	1,89
Результаты оптического анализа фракции IV			
1-Метил-2-этилбензол	10	1-Метил-2-этилциклогексан	0,39
1-Метил-3-этилбензол	15	1-Метил-3-этилциклогексан	0,58
1-Метил-4-этилбензол	15	1-Метил-4-этилбензол	0,58
1,2,4-Триметилбензол	25	1,2,4-Триметилциклогексан	0,97
1,3,5-Триметилбензол	15	1,3,5-Триметилциклогексан	0,58
Не расшифровано	20		0,79

Исследование парафино-циклопентановой фракции ЕЭ-1. Парафино-циклопентановая часть ЕЭ-1 освобождалась от изопентана и разгонялась на колонке эффективностью в 50 теоретических тарелок на узкие фракции. Предварительно на той же колонке снималась кривая разгонки 100 мл фракции ЕЭ-1 при непрерывном отборе дестиллата с флегмовым числом 45—50. Кривая разгонки ЕЭ-1 приведена на фиг. 4. Вертикальным пунктиром обозначены границы, в которых в дальнейшем отбирались узкие

фракции, выбор которых определялся характером кривой разгонки и температурами кипения индивидуальных углеводородов.

После снятия кривой разгонки 300 мл фракции ЕЭ-1 разгонялись на узкие фракции на той же колонке при непрерывном отборе дестиллата и флегмовом числе 40—45. Всего собрано 13 узких фракций. Результаты разгонки парафино - циклопентановой фракции Е на узкие фракции, вместе со свойствами полученных фракций, а также данные исследования спектров комбинационного рассеяния света этих фракций приведены в табл. 15 и 16. Данные оптического анализа узких фракций находятся в согласии с их физическими свойствами.



Фиг.4. Кривая разгонки ЕЭ-1

Все полученные в процессе исследования данные о содержании индивидуальных углеводородов, выраженные в весовых процентах на цельный бензин ЦЭ-1, приведены в табл. 2. В этой же таблице подведен общий баланс всего исследования.

В проведении данного исследования участвовали лаборанты Т. В. Лапшина, В. А. Оводова, К. Г. Рябова и Г. С. Тайц.

Таблица 15

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕЭ-1

Фракции	Пределы кипения в °С (760 мм)	Вес фракции в г	Содержание фракции в вес. % на ЕЭ-1	Содержание фракции в вес. % на ЦЭ-1	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С
	Взято для разгонки Е	220,5	100,00	44,89	1,4073	0,7352	57,9
I	48,2—62,0	11,8	5,35	2,40	1,3749	0,6617	70,1
II	62,0—67,8	7,8	3,54	1,59	1,3762	0,6638	69,0
III	67,8—74,0	20,3	9,21	4,13	1,4021	0,7296	41,1
IV	74,0—89,0	13,5	6,12	2,75	1,3985	0,7161	57,9
V	89,0—92,5	39,1	17,73	7,96	1,4040	0,7296	54,3
VI	92,5—105,0	13,9	6,30	2,83	1,4098	0,7412	52,9
VII	105,0—110,0	15,1	6,85	3,07	1,4082	0,7374	62,1
VIII	110,0—116,5	13,7	6,21	2,79	1,4095	0,7385	62,3
IX	116,5—120,0	17,6	7,98	3,58	1,4122	0,7409	60,5
X	120,0—128,5	10,7	4,85	2,18	1,4180	0,7567	57,3
XI	128,5—135,0	8,2	3,72	1,67	1,4175	0,7549	62,7
XII	135,0—138,0	23,7	10,75	4,83	1,4215	0,7626	61,4
XIII	138,0—144,3	13,5	6,12	2,75	1,4182	0,7022	64,8
	Остаток	9,9	4,49	2,01			
	Потери	1,7	0,77	0,35			
			99,99	44,89	—	—	—

Таблица 16

Результаты оптического исследования узких фракций парафиноциклопентановой части ЕЭ-1

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу: на фракцию	Содержание углеводородов в % по весу: на ЦЭ-1
Фракция I		
2,2-Диметилбутан	5	0,12
2,3-Диметилбутан	40	0,96
2-Метилпентан	55	1,32
Фракция II		
2-Метилпентан	15	0,24
3-Метилпентан	80	1,27
н. Гексан	5	0,08
Фракция III		
н. Гексан	15	0,62
Метилциклопентан	85	3,51
Фракция IV		
2,2-Диметилпентан	24	0,66
2,4-Диметилпентан	~12	0,33
Циклогексан	~10	0,28
3,3-Диметилпентан	22	0,60
1,1-Диметилциклопентан	32	0,88
Фракция V		
2,3-Диметилпентан	25	1,99
цис-1,3-Диметилциклопентан	20	1,59
транс-1,3-Диметилциклопентан	25	1,99
транс-1,2-Диметилциклопентан	30	2,39
Фракция VI		
Метилциклогексан	~15	0,42
Этилциклопентан	35	0,99
1,2,4-Триметилциклопентан	30	1,42
Фракция VII		
2,2-Диметилгексан	~5	0,15
2,4-Диметилгексан	10	0,31
1,2,4-Триметилциклопентан	60	1,84
1,2,3-Триметилциклопентан	~25	0,77
Фракция VIII		
1,2,4-Триметилциклопентан	30	0,84
2,4-Диметилгексан	~10	0,28
1,2,3-Триметилциклопентан	~50	1,39
Не расшифровано	~10	0,28
Фракция IX		
4-Метилгептан	15	0,54
3-Метилгептан	30	1,07
1,1-Диметилциклогексан	15	0,54
1,2,3-Триметилциклопентан	10	0,36
Не расшифровано	30	1,07
Фракция X		
1,1-Диметилциклогексан	20	0,44
н. Октан	20	0,43
Не расшифровано	60	1,31
Фракция XI		
1,1,3-Триметилциклогексан	25	0,42
Не расшифровано	75	1,25
Фракция XII		
1,1,3-Триметилциклогексан	50	2,42
Не расшифровано	50	2,41
Фракция XIII		
1,1,3-Триметилциклогексан	20	0,55
3-Метилоктан	30	0,82
4-Метилоктан	40	1,10
Не расшифровано	10	0,28

ВЫВОДЫ

1. При помощи комбинированного метода исследования индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки был проанализирован бензин с концом кипения 150°, полученный из мало сернистой эмбенской нефти (Косчагыл).

2. Индивидуальный углеводородный состав бензина из эмбенской нефти расшифрован количественно на 81,1 вес.% на цельный бензин. Общие потери составляют ~8%.

3. Найдено, что изученный бензин из эмбенской нефти является нафтеновым. Среди парафиновых углеводородов преобладают разветвленные структуры. Среди циклопентановых углеводородов преобладает метилциклопентан и имеется ряд углеводородов с двумя и тремя боковыми цепями. Среди циклогексановых углеводородов выделяются своим большим содержанием метилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан и 1,1,3-триметилциклогексан. Среди ароматических углеводородов преобладает *m*-ксилол.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 1, 100.
2. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 266.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 278.
4. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 456.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и В. А. ОВОДОВА

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА

Продолжая изучение поведения углеводородов ряда циклопропана и циклобутана в условиях каталитического гидрирования над платинированным углем, мы подвергли гидрогенолизу 1,1,2-триметилциклопропан.

Оказалось, что трехчленное кольцо 1,1,2-триметилциклопропана нацело рвется при однократном пропускании углеводорода с объемной скоростью 0,4 через каталитическую трубку с платинированным углем при температуре 60°, причем единственным продуктом гидрогенолиза является 2,2-диметилбутан

$$(CH_3)_2C{<}\underset{CH(CH_3)}{\overset{CH_2}{|}} \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

Для проведения этого исследования мы синтезировали значительное количество 1,1,2-триметилциклопропана; обычно он получается отнятием брома от 2-метил-2,4-дибромпентана; так этот углеводород получали Зелинский и Целиков [1], Остлинг [2], Уитмор и Карней [3], Шортридж и Борд [4], Левина и Гладштейн [5], Ланкельма с сотрудниками [6] и, наконец, в 1952 г., Келсо, Гринли, Дерфер и Борд [7]. В последней работе синтез проводился в больших масштабах и продукт реакции в количестве ~4 л разгонялся на колонке эффективностью в 135 теоретических тарелок; при этом оказалось, что он содержит наряду с 1,1,2-триметилциклопропаном 2-метилпентан и 2-метилпентены с разным положением двойной связи. Выход углеводородной смеси в этой работе составляет 60—85%, причем 1,1,2-триметилциклопропана было получено ~70% от смеси.

1,1,2-Триметилциклопропан может быть синтезирован также по Кижнеру [8]:

$$(CH_3)_2C{:}CH-CO-CH_3 + NH_2NH_2 \rightarrow (CH_3)_2\underset{NH-N}{C-CH_2}{\gt}C-CH_3 \rightarrow$$

окись мезитила — 3,5,5-триметилпиразолин

$$\rightarrow (CH_3)_2C{<}\underset{CH(CH_3)}{\overset{CH_2}{|}} + N_2$$

1,1,2-триметилциклопропан

Эта реакция, в результате которой был получен с хорошим выходом чистый 1,1,2-триметилциклопропан, представляет экспериментальные труд-

ности, так как температура разложения 3,5,5-триметилпиразолина (~220°) лежит выше его температуры кипения (160°). Вследствие этого разложение пиразолина приходится проводить в запаянных трубках, нагревая не более 5 мл вещества в течение 7—8 час. при 230°.

В опубликованной недавно работе Петрова [9] дается краткое описание синтеза 1,1,2-триметилциклопропана реакцией Кижнера, причем разложение пиразолинового основания проводилось при атмосферном давлении в каталитической печи в проточной системе в присутствии KOH и платинированной глины при температуре 300°. Автор указывает, что продукт разложения состоит из смеси углеводорода и неразложившегося триметилпиразолина, которые разделялись разгонкой. Выход углеводорода не указан.

Мы решили получить 1,1,2-триметилциклопропан по Кижнеру, но без применения давления, воспользовавшись способом, предложенным Хуанг — Минлоном [10] для разложения алкилиденгидразинов. Способ этот состоит в кипячении смеси карбонильного соединения, 85%-ного раствора гидразингидрата, едкой щелочи и триэтиленгликоля при температуре 180—220° в колбе с обратным холодильником. Внеся некоторые изменения в эту методику и используя для работы продажную окись мезитила, из которой легко образуется 3,5,5-триметилпиразолин, мы могли в течение восьми часов полностью провести реакцию разложения его. Выход кипящего в одной точке углеводорода 41,7% от теорет., считая на пиразолиновое основание.

В табл. 1 приведены константы 1,1,2-триметилциклопропана, полученные в работах, цитированных выше и в настоящей работе.

Таблица 1

Авторы	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Зелинский и Целиков [1]	56—57 (750)	1,3848	0,6822
Остлинг [2]	59—60 (760)	1,3896	0,6888
Уитмор и Карней [3]	56,5—57,0 (760)	1,3880	0,6967
То же [3]	55,5—56,5 (760)	1,3876	0,6941
Ланкельма с сотр. [6]	51,7—52,7 (735)	1,3850	0,6853
Левина и Гладштейн [5]	52,0—52,3 (760)	1,3845	0,6861
Кижнер [8]	52,8 (756)	1,3866	0,6949
Келсо, Гринли, Дерфер и Борд [7]	52,55 (760)	1,3864	0,6947
Петров [9]	53,0	1,3872	0,6927
Настоящая работа	52,6 (760)	1,3862	0,6948

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 3, 5, 5-триметилпиразолина. Для приготовления пиразолинового основания употреблялась перегнанная продажная окись мезитила с т. кип. 127—129° и 85%-ный раствор гидразингидрата. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещалось 96,6 г (3 мол.) гидразингидрата и к нему медленно, при перемешивании, приливалось 98,1 г (1 моль.) окиси мезитила. Смесь при этом сильно разогревалась. К остывшей реакционной массе прибавлялся твердый едкий натр, после чего смесь расслаивалась. Водный слой отделялся, основание сушилось едким натром, от него отгонялся не вошедший в реакцию гидразингидрат, после чего 3, 5, 5-триметилпиразолин перегонялся из колбы Фаворского. Получено 70—80 г основания, кипящего при температуре 158—160°. Выход перегнанного 3, 5, 5-триметилпиразолина 60—70% от теорет.

Получение 1, 1, 2-триметилциклопропана. Синтез проводился в круглодонной литровой колбе, снабженной доходящим почти до дна термометром и колонкой длиной в 30 см со стеклянной насадкой. Приемник соединялся со змеевиковой ловушкой, охлаждаемой до —70°. В колбе помещалось 78,4 г (1,4 мол.) твердого KOH, 500 мл триэтиленгликоля (технический, т. кип. 165°/14 мм) и 44,8 г (0,4 мол.) перегнанного пиразолинового основания. Масса медленно нагревалась на горелке и при этом отгонялось некоторое количество воды (температура в парах 100°). Когда температура внутри колбы достигла 210°, подставлялась песчаная баня и нагревание продолжалось. Реакция начиналась при 220—235°, при этом температура в парах падала до 60—70° и начинал отгоняться углеводород. Отбор флегмы регулировался так, чтобы температура в парах была минимальной, и продолжался до тех пор, пока она не начинала резко повышаться — это обычно соответствовало температуре реакционной массы, равной 255—260°. Отгон из приемника и ловушки разбавлялся ледяной водой, после чего отделялся углеводородный слой. Он промывался два раза охлажденной разбавленной соляной кислотой, водой, раствором соды и снова ледяной водой. Высушенный углеводород перегонялся над металлическим натрием на колонке со стеклянной насадкой эффективностью в 30 теоретических тарелок. Получено 14,1 г углеводорода, кипящего при 52,6° (760 мм). Средний из многих опытов выход — 41,7%, от теорет., считая на 3, 5, 5-триметилпиразолин. Свойства углеводорода таковы: d_4^{20} 0,6948; n_D^{20} 1,3862; найдено *MR* 28,43; вычислено для C_6H_{12} *MR* 27,71; инкремент *MR* 0,72; анилиновая точка 1, 1, 2-триметилциклопропана 48,3°.

Таблица 2

Углеводород	Т. кип. в°С при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}
2,2-Диметилбутан [12]	49,741	1,36876	0,64916
2,3-Диметилбутан [12]	57,988	1,37495	0,66164
2-Метилпентан [12]	60,271	1,37145	0,65315

Гидрогенолиз 1, 1, 2-триметилциклопропана. Катализатор — платинированный уголь — в количестве 10 мл (3,2 г) загружался в трубку для катализа диаметром 10 мм, нагреваемую в трубчатой электропечи с регулятором типа Гереуса. Температура измерялась при помощи алюмельхромелевой термопары, углеводород подавался в трубку при помощи поршневого прибора для равномерной подачи жидкости [11]. Скорость подачи водорода регулировалась таким образом, что объем выделяющегося из реактора газа составлял 1 л/час. Катализат улавливался в снабженный змеевиком приемник, который помещался в смесь сухого льда и ацетона. Катализатор стабилизировался пропусканием циклопентана в токе водорода при 300°; через 3 часа активность катализатора в отношении образования н. пентана оказалась постоянной. Над этим образцом катализатора проводились все последующие опыты. Константы парафиновых углеводородов, которые могут получиться при гидрогенолизе 1, 1, 2-триметилциклопропана, приведены в табл. 2.

Таблица 3

Температура опыта в °С	Объемная скорость	n_D^{20} катализата	d_4^{20}
100	0,4	1,3688	0,6492
100	0,4	1,3684	—
60	0,4	1,3684	0,6489
60	0,4	1,3687	—
26	0,4	1,3862	

Результаты проведенных опытов сведены в табл. 3.

Катализат из первых четырех опытов в количестве 16 мл разгонялся на колонке с металлической насадкой эффективностью в 30 теоретических

арелок. В колонку, кроме того, было залито 6 мл н. гептана. Результаты азгонки приведены в табл. 4.

Таблица 4

Фракции	Т. кип. в °С при 760 мм	Объем фракции	n_D^{20}	d_4^{20}
I	49,6—49,8	1,0	1,3687	0,6491
II	49,8	13,0	1,3687	0,6489
III	49,8—80,0	1,0	—	—

На основании этих данных ясно, что при каталитическом гидрировании 1, 2-триметилциклопропана трехчленное кольцо его нацело разрывает-я уже при 60° с образованием 2,2-диметилбутана.

ВЫВОДЫ

1. 1, 1, 2-Триметилциклопропан синтезирован с выходом в 41,7% раз-ожением 3, 5, 5-триметилпиразолина, по Кижнеру, но без применения авления.

2. Установлено, что 1, 1, 2-триметилциклопропан в присутствии пла-инированного угля и водорода нацело расщепляется при 60° с образо-анием 2,2-диметилбутана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

. Н. Д. Зелинский и И. Целиков, ЖРФХО 33, 644 (1901).
. G. J. Ostling, J. Am. Chem. Soc. 101, 468 (1912).
. F. C. Whitmore, Th. P. Carney, J. Am. Chem. Soc. 63, 2633 (1941).
. R. W. Shortridge, C. E. Boord, Цитировано по J. Am. Chem. Soc. 68, 2513 (1946).
. Р. Я. Левина, и Б. М. Гладштейн, ЖОХ 22, 585 (1952).
. J. D. Bartleson, R. E. Burk, H. P. Lankelma, J. Am. Chem. Soc. 68, 2513 (1946).
. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 74, 287 (1952).
. Н. М. Кижнер, ЖРХО 44, 165 (1912); 45, 1770 (1913).
. А. А. Петров, ДАН 73, 1205 (1950).
. Huang Minlon, J. Am. Chem. Soc. 68, 2487 (1946).
. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 2, 244 (1950).
. A. Forziati, A. R. Glasgoe, jr, Ch. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand. 36, 129 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

Я. Т. ЭЙДУС, Н. И. ЕРШОВ и Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 12. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ГЕКСЕНОМ-1

Реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами была проведена с α-олефинами жирного ряда, содержащими не больше четырех атомов углерода в молекуле [1]. Попытка распространить эту реакцию на трех- и четырехзамещенные этилены — триметилэтилен и тетраметилэтилен — показала [2], что эти углеводороды только на 5—10% вступают в реакцию гидроконденсации с окисью углерода и на 30—50% гидрируются в изопентан и 2,3-диметилбутан, соответственно. Циклогексен, который можно рассматривать как двузамещенный этиленовый углеводород, примененный нами в этой реакции [3], только метилировался на 7—10%, превращаясь в моно- и 1,2-диметилпроизводные, а также частично вступал в реакции необратимого катализа и гидрирования. Интересно было выяснить причину слабого участия циклогексена в реакции: обусловлено ли оно бо́льшим молекулярным весом этого углеводорода по сравнению с олефинами C_2 — C_4 или тем, что он является не α-олефином, а симметрично двузамещенным этиленом. Для этой цели в настоящей работе было исследовано отношение к реакции гидроконденсации с окисью углерода гексена-1, однозамещенного этиленового углеводорода с молекулярным весом, весьма мало отличающимся от молекулярного веса циклогексена.

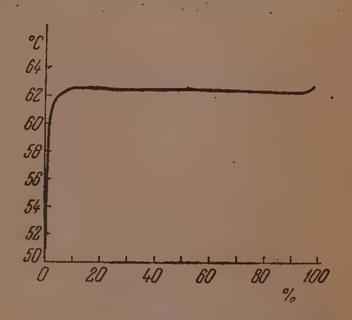
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущих работах [1]. Исходный гексен-1 синтезировался двумя способами. Первый, более простой, заключался в дегидратации гексанола-1 (т. кип. 156—157°; d_4^{20} 0,8193; n_D^{20} 1,4131) над окисью алюминия в проточной системе при 350°, при объемной скорости его 0,3—0,5 л/л·час в слабом токе азота [4]. Полученный гексен после длительной сушки над безводным хлористым кальцием перегонялся на колонке с насадкой из металлических одновитковых спиралей эффективностью в 40 теоретических тарелок. Отобранная фракция в интервале кипения 61—66° (754 мм) после вторичной длительной сушки над безводной сернокислой медью снова была разогнана на колонке. Отбиралась фракция с т. кип. 63—63,8° (753 мм), которая имела d_4^{20} 0,6733; n_D^{20} 1,3882; найдено MR 29,50; вычислено для C_6H_{12} MR 29,44. Литературные данные [5, 6]: т. кип. 63,7; 63,5° (760 мм); d_4^{20} 0,6733; 0,6747; n_D^{20} 1,3880; 1,3886. Полученный этим способом в количестве ~160 мл гексен-1 был применен в опытах 226 и 226а. В опытах 227 и 228 применялся гексен-1, полученный в количестве ~200 мл вторым способом, более сложным, но дающим более чистый продукт, свободный от изомеров (гексена-2, гексена-3 и др.), и состоящим в термическом разложении уксусногексилового эфира по методу Ван-Пельт и Вибо [7]. В первой стадии этого синтеза гексанол-1 ацетилировался смесью уксусного ангидрида, т. кип. 137—140° (758 мм) и 10% хлористого ацетила, т. кип. 50—

1° (758 мм) в гексилацетат (т. кип. 166—171°) с выходом до 90% на исход-
ый гексанол-1. Во второй стадии синтеза сложный уксусный эфир раз-
агался при 460—490° над стеклянной ватой в токе азота при скорости
ропускания эфира 8 капель в минуту. Сырой продукт реакции отделялся
т кислотного слоя, промывался слабым раствором бикарбоната натрия
водой, сушился над прокаленным поташом и перегонялся из колбы Фа-
орского. Собраны три фракции:

Фр. I, т. кип. до 75°, выход 77,8%
Фр. II, т. кип. 75—157°, » 13,7%
Фр. III, т. кип. 157—170°, » 8,5%

Фракция I, с целью очистки гексена от гексанола, встряхивалась не-
колько раз в делительной воронке с концентрированным раствором $CaCl_2$,
ромывалась водой, длительно сушилась
ад безводным $CaCl_2$ и после кипячения в
олбе с обратным холодильником в тече-
ие 2 час. над мателлическим натрием от-
онялась с елочным дефлегматором до
4,5°. Полученный таким образом гексен
нова перегонялся на указанной выше ко-
онке, причем была отобрана фракция с
ыходом ~50%, считая на исходный гек-
анол-1, выкипавшая в одной темпера-
урной точке 62,7° (743 мм); она имела
$_4^{20}$ 0,6734; n_D^{20} 1,3882; найдено *MR* 29,50;
ычислено для C_6H_{12} *MR* 29,44; бромное
исло найдено (по методу Кауфмана) 190,8;
ычислено 190,7. На фиг. 1 приведена кри-
зая разгонки гексена на колонке.



Фиг. 1. Кривая разгонки гексена-1

Исходный гексен-1 поступал в контактную стеклянную трубку (диаметр
0 мм) из автоматической бюретки. Опыты проводились при атмосферном
давлении и температуре 190° в проточной системе. Продукты улавливались
двух приемниках при комнатной температуре и —80° соответственно.
Применявшиеся образцы катализатора были одного приготовления.

Полученные опытные данные и их обсуждение

1. Гексен-1 (без газа-носителя). Наряду с исследованием отношения
ексена-1 к реакции гидроконденсации с окисью углерода, мы провели
пыты с одним гексеном-1, а также с двойной смесью C_6H_{12}— H_2 в анало-
ичных условиях. Результаты, полученные в опыте с одним гексеном-1,
оказаны в табл. 1 (опыт 226а).

Таблица 1

Опыт 226а

№ опыта	№ контакта	Длительность опыта в час	Пропущено гексена-1 в г-моль	Объемная скорость в л/л· час			Получено жидкого катализата		Контракция газа в %
				гексена	исходного газа	C_6H_{12} + газ	в мл	в объемн. % от исходного гексена	
226а	54 (реген.)	5,0	0,63	0,40	—	92,0	75,8	95,9	—
226	53	8,0	0,47	0,24	101	145	51,9	88,0	61,7
227	53 (реген.)	11,5	0,80	0,29	34	86	92,0	92,0	83,0
228	54	5,0	0,47	0,40	73	144	55,5	92,5	60,0

Над контактом 54 (после проведения над ним опыта 228, описанного ниже, последующей регенерации и продувания азотом) в течение 5 час. пропускался гексен-1 с объемной скоростью 0.4 л/л·час. Из 79 мл пропущенного углеводорода получено 75.8 мл (95.9%) жидкого катализата, имеющего константы d_4^{20} 0.6735 и n_D^{20} 1,3888, мало отличающиеся от констант исходного гексена-1 (см. выше). Перегонка из колбы Фаворского 60 мл катализата показала, что последний целиком перегоняется в пределах 62.5—64° при 748 мм, т. е. практически весь исходный гексен-1 получается в неизмененном виде. Газообразных продуктов при реакции также не получено.

2. Гексен-1 в токе водорода. С гексеном-1, пропускавшимся в токе водорода, был проведен опыт 226 (табл. 1) на свежеприготовленном контакте 53 (вес контакта 20 г, длина слоя 40 см). Гексен пропускался в течение 5 час. с объемной скоростью 0.24 л/л·час. Объемное отношение гексена-1 к водороду в парогазовой фазе было 1 : 3. Контракция газа составляла 51.7%. Согласно анализу на аппарате Подбельняка (взято для анализа 3.2 л НТД) и газовому анализу полученных при этом отдельных фракций, конечный газ имел объемный состав: 86.3% H_2, 7.0% CH_4, 6% C_2H_4, 1.9% C_3H_8 и 0.2% C_4H_{10}. Исходный водород прореагировал на 67.1%. Углеводородные газы, содержавшиеся в конечном газе, являлись продуктами разложения исходного гексена и составляли 3,1 мол.% от пропущенного гексена.

Из 59 мл исходного гексена получено 51.9 мл (88%) жидкого катализата. Из последнего при нагревании до 21° выделилось 250 мл газа, сконденсировавшегося полностью при —80° и имевшего состав: 13.8% этилена, 4.4% этана, 45.7% бутиленов и 35.6% бутана. Количественно этот газ составлял 1.5 мол.% от исходного гексена. Таким образом, газообразных продуктов гидрогенолиза получено всего 4.6%.

Катализат после дебутанизации и сушки над безводным сульфатом меди имел d_4^{20} 0.6818; n_D^{20} 1.3786; бромное число 27.0. Катализат в количестве 42 мл разгонялся на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок при давлении 751 мм. Кривая разгонки дана на фиг. 2.

Таблица 2

Опыт 226

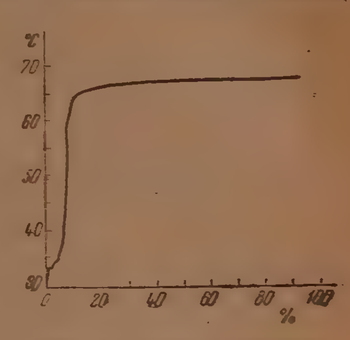
Фракции	Пределы кипения в °C	Содержание в объем. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Количество непредельных углеводородов в %	C_n
I	31.0—33.5	1,5	—	—	—	—	C_5
II	33.5—35.5	[illegible]	0.6280	1.3668	—		C_5
III	35.5—36.0	[illegible]	—	1.3605	—		C_5
IV	36.0—38.5	[illegible]	—	—	—		C_5
V	[illegible]—41.0	[illegible]	—	—	—		
VI	[illegible]—62.0	[illegible]	—	1.3672	—		
VII	62.0—65.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	36.1	39	C_6
VIII	65.5—66.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	47	C_6
IX	66.5—67.5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	C_6
X*							
Остаток	(70.0—150)	8,4	[illegible]	1.3862	[illegible]		$>C_6$
Потери		3,3					
Исходный катализат		100	[illegible]**	1.3786**	27.0**		

* В пределах 67.5—70.0° перегналось меньше 0.1 мл.

** Константы относятся к исходному катализату после отделения фракции I.

В табл. 2 приведены отобранные фракции, их объемное содержание в катализате, констаны d_4^{20} и n_D^{20}; бромное число и содержание непредельных углеводородов.

Как видно из фиг. 2 и табл. 2, в пределах 21,0—62,0° отогнано ~8,6% (по объему) катализата, в пределах 62,0—69,0° отогнано 80%. Остаток, который был перегнан из колбочки Фаворского на 10 мл, кипел в пределах 70—150° и составлял всего 8,4% катализата. Фракции II—IV (табл. 2) с интервалом кипения 33,5—38,5° представляли в основном н. пентан с незначительной примесью пентена. Наибольшая из них, фракция III, имела d_4^{20} 0,6280; n_D^{20} 1,3588, которые весьма близки к константам н. пентана [6]: т. кип. 36,0°; d_4^{20} 0,6264, n_D^{20} 1,3577. Таким образом, жидкий продукт гидрогенолиза гексена имел насыщенный характер, что объясняется большим избытком водорода в исходном газе. Основная масса катализата (более 80%) оказалась во фракциях VI—IX. Как видно из величин констант и бромных чисел, эти фракции состояли на 80—90% из гексана (т. кип. 68,7°; d_4^{20} 0,6594; n_D^{20} 1,3750 [5]) и на 10—20% из гексена. Согласно полученным данным, исходный гексен-1 вступил в реакцию на 84,5% причем в гексан прогидрировалось 61,3% (по весу) исходного и 70,8% прореагировавшего гексена-1. В вышекипящие продукты перешло 7,6 соответственно 9,0%, а в нижекипящие 11,7, соответственно 13,7%.



Фиг. 2. Кривая разгонки катализата опыта 226

3. Гексен-1 в токе газовой смеси окиси углерода и водорода. С гексеном-1, пропускавшимся в токе газовой смеси окиси углерода и водорода, были проведены два опыта 227 и 228 (табл. 1). Опыт 227 проводился с контактом 53 после его регенерации, а опыт 228 — с контактом 54 (вес контакта 15,5 г, длина слоя 40 см), который предварительно разрабатывался в течение 5 час. в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом.

Опыт 227. Гексен-1 пропускался в течение 11,5 час. с объемной скоростью 0,29 л/л·час. Объемная скорость газовой смеси (11,6 CO: 88,4 H_2) 34 л/л·час. Состав парогазовой фазы был 61,0% C_6H_{12}, 4,6% CO, 34,4% H_2. Общая объемная скорость (парогазовой фазы) 86 л/л·час. Контракция газовой смеси H_2 — CO составляла 83,0%. Состав конечного газа: 2,1% CO_2; 54,0% H_2; 7,1% CO; 12,4% $C_4H_8 + C_3H_6$; 1,4% C_2H_4 и 23,% C_nH_{2n+2}. Согласно анализу на аппарате Подбельняка отношение $C_1 : C_2 : C_3 : C_4$ в конечном газе равно примерно 12 : 6 : 1 : 12. Исходный водород прореагировал на 89,5%, окись углерода — на 89,8%.

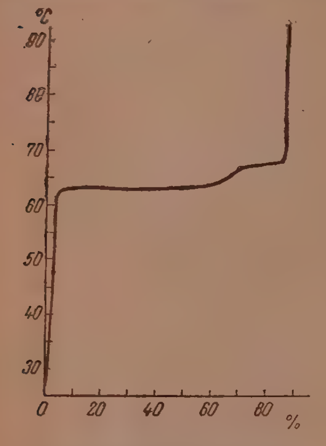
Из 100 мл пропущенного гексена получено 92,0 мл (92%) жидкого катализата с константами (после сушки над безводным сульфатом меди): d_4^{20} 0,6753; n_D^{20} 1,3902; бромное число 157. Из высушенного катализата при нагревании до 28° выделилось 0,6 мл конденсата, уловленного в приемнике при —80°. Из этих 0,6 мл примерно 0,4 мл легко превратились в газ (~100 мл) при комнатной температуре. Остаток (0,2 мл) имел n_D^{20} 1,3750.

Дебутанизированный катализат в количестве 74 мл разогнан на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок при давлении 738 мм. Кривая разгонки приведена на фиг. 3.

В табл. 3 приведены отобранные фракции и их константы. Как видно из фиг. 3 и табл. 3, в пределах 28,0—62,5° отогнано 5,4% (по объему) катализата, в пределах 62,5—70,5° отогнано 82%. Остаток, который был перегнан из колбочки Фаворского на 15 мл, кипел в пределах 70,5—155° и составлял 11,4% катализата. Фракция I, согласно ее свойствам, состояла из смеси пентана и пентена с небольшим преобладанием последнего, фрак-

ции III и IV, составлявшие вместе 55,6% катализата, представляли собой почти чистый (95,4—99,6%-ный) гексен-1. Фракции V и VI являлись смесью гексена и гексана в отношении 1,7 : 1 и 1 : 1,5 соответственно.

Приведенные данные показывают, что в опыте 227 гексен-1 прореагировал на 35,9%. Выход гексана составлял всего 12,4% (по весу) на исходный и 34,6% на вошедший в реакцию гексен-1. Более слабое гидрирование, чем в опыте 226, может быть объяснено меньшим содержанием водорода в исходном газе. Вместе с тем в опыте 227 получено вышекипящих продуктов 13,7% на исходный и 38,2% на прореагировавший гексен-1, т. е. больше, чем в опыте 226, проведенном в отсутствие окиси углерода в парогазовой фазе.



Фиг. 3. Кривая разгонки катализата опыта 227

Опыт 228 проводился с контактом 54, активность которого перед этим в реакции гидроконденсации со смесью 54,8 C_2H_4, 6,8% CO и 38,4 H_2 характеризовалась выходом жидкого конденсата 554,8 мл/м³ при объемной скорости исходного газа 109 л/л·час. После опытов по гидроконденсации окиси углерода с этиленом над контактом пропускался водород при 450° в течение 3 час., а затем был начат опыт 228. Гексен-1 пропускался в течение 5 час. с объемной скоростью 0,40 л/л·час. Объемная скорость газовой смеси (13,6 CO : 86,4 H_2) 73 л/л·час. Состав парогазовой фазы был 49,5% C_6H_{12}, 7,0% CO и 43,5% H_2. Общая объемная скорость (парогазовой фазы) 144 л/л·час. Состав конечного газа: 1,9% CO_2; 79,8% H_2; 13,7% CO; 0,4% C_4H_8; 4,2% C_2H_4; 0,0% C_nH_{2n+2}. Исходный водород прореагировал на 63,1%, окись углерода — на 60%. Контракция исходного газа 60% (табл. 1).

Из 60,0 мл исходного гексена-1 получено 55,5 мл (92,5%) катализата, из которого после сушки над безводной сернокислой медью было выделено

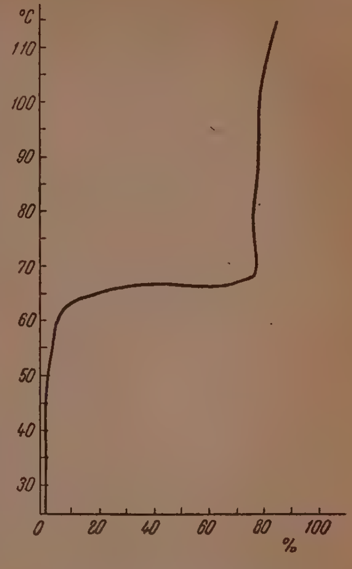
Таблица 3

Опыт 227

Фракции	Пределы кипения в °C	Содержание в объем. % от исходн. катализата	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Количество непредельных углеводородов в %	C_n
I	28,0—41,0	2,7	0,6386	1,3700	116,3	52	C_5
II	41,0—62,5	2,7	0,6675	1,3858	119,4	63	C_5+C_6
III	62,5—62,6	38,1	0,6721	1,3878	189,7	99,6	C_6
IV	62,6—63,5	17,5	0,6751	1,3875	181,7	95,4	C_6
V	63,5—67,5	17,0	0,6688	1,3865	116,9	62,4	C_6
VI	67,5	9,7	0,6673	1,3850	73,5	39	C_6
VII*	92,5—155,0	11,4	0,7193	1,4110	65,9		$>C_6$
VIII							
Остаток и потери		1,9	—	—			$>C_6$
Исходный катализат		100	0,6753	1,3902	157,0		

* В пределах 67,6—92,5° перегналось 1,0 мл.

при нагревании до 28° 0,8 мл легкого конденсата, уловленного в приемнике при —80°. После этого жидкий катализат имел следующие свойства: d_4^{20} 0,6988; n_D^{20} 1,3960; бромное число 109,2. В количестве 50 мл он разгонялся на указанной выше колонке (30 теоретических тарелок) при давлении 746 мм. Кривая разгонки приведена на фиг. 4. В табл. 4 приведены отобранные фракции и их свойства.



Фиг. 4. Кривая разгонки катализата опыта 228

Как видно из фиг. 4 и табл. 4, в пределах 28,0—62,0° (фракция II) отогнано 7,2% (по объему) катализата, в пределах 62,0—68,8° отогнано 68,2% (фракция III). Фракция IV, которая почти полностью перешла в интервале 79,5—295°, перегонялась из колбы Фаворского на 25 мл; она составляла 19,6%, а вместе с остатком V—22,0% конденсата. Фракция II, составлявшая 7,2%, состояла в основном из пентана и пентена с небольшой примесью гексана и гексена и содержала 79% непредельных углеводородов. Фракция III, согласно ее константам и бромному числу, представляла собой смесь гексена и гексана в отношении примерно 7 : 3. Фракция IV и остаток V являются продуктами гидроконденсации окиси углерода с гексеном-1. Эти вышекипящие продукты не могли образоваться только из CO и H_2, а получены при участии исходного гексена-1. Это подтверждается тем, что из всей вошедшей в реакцию окиси углерода, если бы она вступала только в реакцию Орлова — Фишера — Тропша, могло получиться продукта в 27 раз меньше, чем суммарное количество фракции IV и остатка V (табл. 4). Из приведенных данных опыта 228 следует, что гексен-1 вступил в реакцию на 56,7%. В реакцию гидроконденсации с окисью углерода вошло 22,6% (по весу) в расчете на исходный и 39,8% — в расчете на прореагировавший гексен-1. Выход гексана составляет соответственно 20,4 и 36,0%.

Таблица 4

Опыт 228

Фракции	Пределы кипения в °C	Содержание в объем. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Количество непредельных углеводородов в %	C_n
I	До 28	1,6	—	—	—	—	—
II	28,0—62,0	7,2	0,6520	1,3810	166,7	79	C_5
III	62,0—67,4	68,2	0,6653	1,3848	129,7	68	C_6
IV*	79,5—295,0	19,6	0,7264	1,4140	49,8		$>C_6$
V Остаток		2,4	—	—	—		$>C_6$
Потери		2,0	—	—	—		
Исходный катализат	28—295	100	0,6988	1,3960	109,2		

* В пределах 67,4—79,5° перегналось 0,2 мл.

Таблица 5

№ опыта	№ контакта	Контакт	Отношение $C_6H_{12}:H_2$ в парогазовой фазе	Количество CO в %	Выход вышекипящих продуктов в вес. %		Выход гексана в вес. %	
					на исходный гексен-1	на прореагировавший гексен-1	на исходн. гексен-1	на прореагир. гексен-1
226	53	Свежеприготовленный . . .	1:3	0,0	7,6	9,0	61,3	70,8
227	53	Регенерированный	1:0,56	4,6	13,7	38,2	12,4	34,6
228	54	После гидроконденсации окиси углерода с этиленом	1:0,88	7,0	22,6	39,8	20,4	36,0

В табл. 5 приводится сравнение основных результатов, полученных в опытах 226, 227 и 228. Из табл. 5 видно, что на свежеприготовленном контакте при несколько пониженной объемной скорости гексена-1 (0,24 л/л·час) и избытке водорода в парогазовой фазе ($C_6H_{12}:H_2$ — 1 : 3), т. е в условиях, способствующих гидрогенолизу и действию его продуктов на гексен-1, последний на 61,3% (по весу) гидрировался в н. гексан; одновременно 7,6% перешло в вышекипящие и 11,7% — в нижекипящие продукты (опыт 226).

При наличии 4,6% CO в парогазовой фазе гидрирование в гексан шло всего на 12,4% от исходного и на 34,6% от вошедшего в реакцию гексена. Выход вышекипящих продуктов составлял соответственно 13,7 и 38,2% (опыт 227). При содержании CO 7,0% в парогазовой фазе гексен-1 вступал в реакцию гидроконденсации с окисью углерода на 22,6%, что составляло 39,8% на вошедший в реакцию гексен. Выход гексана составлял 20,4% на исходный и 36,0% на прореагировавший гексен (опыт 228). Подобное влияние концентрации CO на реакцию гидроконденсации нами уже многократно наблюдалось ранее [1].

Сравнение данных, полученных в этой работе, с результатами опытов с циклогексеном, полученными ранее [3], показывает, что гексен-1 легче вступает в гидроконденсацию с окисью углерода, чем циклогексен. Это может быть объяснено тем, что гексен-1 является α-олефином, в то время как циклогексен представляет собой симметрично двузамещенный этиленовый углеводород. Однако гексен-1 значительно труднее вступает в эту реакцию, чем газообразные α-олефины C_2 — C_4.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты гидроконденсации окиси углерода с гексеном-1.
2. Показано, что в обычных условиях этой реакции свыше 22% (по весу) исходного гексена-1 вступает в эту реакцию с образованием вышекипящих углеводородов и ≈20% ее гидрируется в н. гексан.
3. Выходы продуктов гидроконденсации и н. гексана на вошедший в реакцию гексен-1 составляют соответственно 39,8 и 36,0%.
4. Полученные данные показывают, что гексен-1 вступает в реакцию гидроконденсации с окисью углерода с большей легкостью, чем циклогексен, но труднее, чем газообразные α-олефины C_2 — C_4.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 1, 110; № 3, 326; 1950, № 1, 99; № 4, 377; № 6, 647; 1951, № 6, 722; 1952, № 1, 145; № 5, 978; № 6, 1076.
Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и А. П. Мещеряков, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 1, 149.
Я. Т. Эйдус, и Н. И. Ершов, ДАН 87, 433 (1952); Изв. АН СССР, ОХН 1953, 4, 704.
W. G. Appleby, C. J. Dobratz, S. W. Kapranos, J. Am. Chem. Soc. 66, 1938 (1944); V. I. Komarewsky, S. C. Uhlick, M. J. Murray, J. Am. Chem. Soc. 67, 557, (1945).
M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 4 Ed. (1943).
G. Egloff, Physical constants of Hydrocarbons, V. 1 (1939).
A. J. van Pelt, jr, J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. 60, 55 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и И. В. ГУСЕВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 13. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ЭТИЛЕНА И ВОДОРОДА В ИСХОДНОМ ГАЗЕ, РАЗБАВЛЕНИЯ АЗОТОМ И ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ НА ГИДРОКОНДЕНСАЦИЮ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ

Уже в предыдущих работах [1, 2, 3] по гидроконденсации окиси углерода с олефинами приводились некоторые данные о влиянии концентрации и соотношения отдельных компонентов в исходной газовой смеси на выход продуктов реакции. Отмечалось [1], что в то время как при составе исходной газовой смеси $1CO : 2H_2 : 3C_2H_4$ средний выход углеводородов составлял 343,3 мл/м³, или 30,2 мл/л катализатора в час, при составе $1CO : 2H_2 : 1{,}5C_2H_4$ выход снизился до 195,6 мл/м³, или 20,0 мл/л катализатора в час. Было показано [2], что особую роль играет концентрация CO. С повышением содержания окиси углерода в газовой смеси в пределах от 0 до 6% последовательно нарастает выход газоля, затем легкого масла и, наконец, тяжелого. Далее уменьшение выхода легкой части продуктов реакции компенсируется нарастанием выхода более тяжелых частей, т. е. нарастает степень полимеризуемости этилена. При полном отсутствии окиси углерода полимеризации этилена, пропилена и бутилена вовсе не происходит [3]. Наибольшая скорость реакции гидроконденсации пропилена и н. бутилена с окисью углерода наблюдалась при наличии 6—8% последней в исходной смеси. При содержании 15—20% окиси углерода в исходной газовой смеси процесс гидроконденсации ее с пропиленом и н. бутиленом резко тормозится в отличие от подобной реакции с участием этилена. В настоящей работе ставилось целью исследование влияния на протекание реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с этиленом следующих факторов: 1) объемного соотношения этилена и водорода в исходной газовой смеси; 2) разбавления всей исходной газовой смеси инертным газом, азотом; 3) объемной скорости исходной газовой смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура, порядок проведения опытов, получение, очистка и метод анализа газов не отличались от описанных ранее [1]. Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении и 190°. Все применявшиеся контакты имели один и тот же состав и приготовлялись по единой методике.

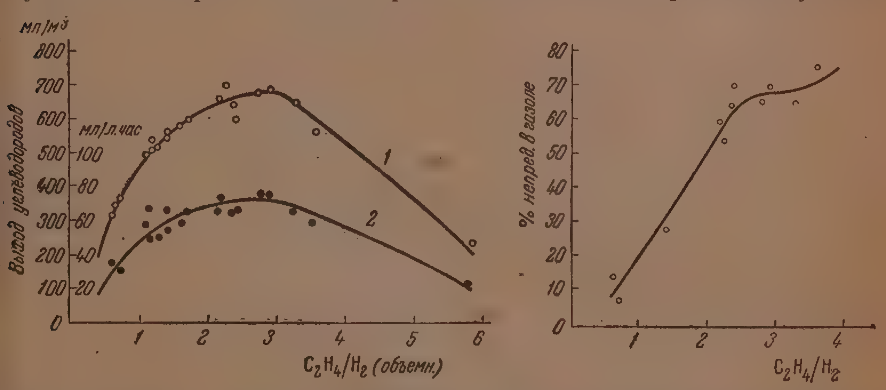
1. Влияние объемного соотношения этилена и водорода в исходной смеси

Опыты, в которых изучалось влияние объемного соотношения этилена и водорода в исходной газовой смеси $C_2H_4 — H_2 — CO$, проводились с контактом 55 (длина слоя 29 см, объем 25 мл) при содержании окиси углерода в 3—6%. Длительность каждого опыта 5 час. Полученные опытные данные приведены в табл. 1 и на фиг. 1 и 2.

Таблица 1

№ опыта	Количество в исходном газе в %		Объемное отношение C_2H_4/H_2	Объемная скорость в л/л·час	Контракция в %	Выход в мл/м³				Выход Т+Л+Г в мл/л. час	Количество непредельных в газоле в %
	C_2H_4	H_2				тяжелого масла Т	легкого масла Л	газоля Г	Т+Л+Г		
239	33,0	53,7	0,61	118	55,4	79,5	144,5	101,2	325,2	36,0	14,0
237	35,0	55,2	0,63	105	55,7	89,8	122,5	138,7	350,9	34,4	—
240	36,0	50,1	0,72	94	60,2	91,0	127,4	145,6	364,0	32,0	8,0
242	46,0	42,2	1,09	122	64,7	139,8	139,8	223,7	503,3	57,6	—
241	44,5	39,1	1,14	107	65,0	175,6	150,5	183,9	510,0	48,8	—
238	48,0	41,2	1,16	132	65,4	160,6	160,6	224,8	546,0	68,0	—
243	49,0	39,4	1,24	106	65,0	174,9	135,2	206,7	516,8	51,2	—
244	50,5	36,2	1,39	102	68,7	221,4	114,8	213,2	549,4	53,6	28,0
236	52,5	37,4	1,40	127	63,5	173,4	133,3	253,4	560,0	67,2	—
248	54,0	33,7	1,60	109	64,0	234,5	140,6	202,6	577,5	59,2	—
246	55,5	32,6	1,70	115	66,0	232,0	137,7	224,7	594,4	65,6	—
254	61,5	28,7	2,14	104	66,0	203,8	146,7	309,8	660,3	64,8	59,5
245	58,5	26,8	2,18	112	69,2	249,8	151,4	295,3	696,3	73,6	54,0
252	64,0	27,3	2,34	105	63,3	161,0	147,0	338,2	644,1	64,0	65,5
251	64,0	27,2	2,35	111	60,4	150,2	165,2	285,4	600,8	64,0	70,0
247	63,0	22,8	2,76	120	64,0	240,2	155,4	282,6	678,2	76,8	66,0
249	65,0	22,4	2,90	115	64,5	255,0	167,7	269,7	692,4	76,0	71,0
250	70,5	21,7	3,25	108	60,0	124,8	148,1	374,9	647,8	65,6	66,0
255	72,0	20,2	3,56	110	54,3	152,1	159,7	251,0	562,8	59,2	77,0
253	68,0	11,7	5,81	108	36,0	71,4	119,1	39,6	230,1	23,2	—

В табл. 1 опыты даны не в порядке их проведения, о котором можно судить по номерам опытов в первом столбце, а по возрастающему отно-



Фиг. 1. Влияние объемного соотношения этилена и водорода в исходной смеси на выход углеводородов. *1* — в мл/м³; *2* — в мл/л·час

Фиг. 2. Зависимость содержания непредельных углеводородов в газоле от соотношения этилена и водорода в исходном газе

шению объемов C_2H_4/H_2 в исходном газе (столбец 4). Как видно из табл. 1, содержание этилена варьировалось в пределах 33—68%, содержание водорода — 11,7—55,2%, а их объемное отношение 0,61—5,81. Объемная скорость всей газовой смеси в этой серии опытов менялась незначительно (94—132 л/л·час). Из табл. 1 и фиг. 1 видно, что при отношении C_2H_4/H_2, меньшем чем 1, и большем, чем 4, общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³ или в мл/л·час, значительно меньше, чем при условии

$$4 > C_2H_4/H_2 > 1.$$

На кривой зависимости общего выхода углеводородов от отношения C_2H_4/H_2 в исходном газе наблюдается максимум при C_2H_4/H_2, равном 2,5—3. Наибольший выход углеводородов составляет 700 мл/м³, или 70 мл/л·час. При C_2H_4/H_2, меньшем чем 1, общий выход углеводородов снижается до 350 мл/м³, или 35 мл/л·час. При C_2H_4/H_2, большем чем 4, например при C_2H_4/H_2, равном 5,81 (опыт 253), он снижается до 230 мл/м³, или 23,2 мл/л·час. Выход легкого масла почти не меняется с изменением отношения C_2H_4/H_2, в то время как выходы тяжелого масла и газоля также проходят через максимум при C_2H_4/H_2, равном 2—3. Рост отношения C_2H_4/H_2, естественно, вызывает повышение ненасыщенности получаемого продукта реакции. Так, например, в газоле содержание непредельных углеводородов возрастает с 8—14% при C_2H_4/H_2, равном 0,6—0,7, до 77% при C_2H_4/H_2, равном 3,56. Изменение ненасыщенности газоля в зависимости от C_2H_4/H_2 приведено на фиг. 2.

Таким образом, из полученных данных видно, что понижение концентрации водорода до известного предела по сравнению со смесью $1CO : 2H_2 : 3C_2H_4$ способствует повышению выхода продуктов реакции и их ненасыщенности.

2. Влияние разбавления исходной газовой смеси азотом

Опыты, в которых изучалось влияние разбавления исходной газовой смеси азотом, проводились на том же контакте 55 перед тем, как на нем проводились опыты, приведенные в табл. 1. Длительность каждого опыта — 5 час. Исходная смесь содержала 3—5% CO. Полученные опытные данные представлены в табл. 2 и на фиг. 3 и 4.

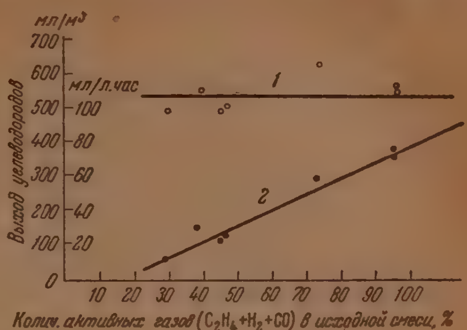
Таблица 2

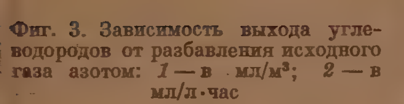
№ опыта	Количество в исходной смеси		Объемное отношение C_2H_4/H_2	Объемная скорость, в л/л·час	Контракция в %	Выход в мл/м³				Выход Т+Л+Г в мл/л·час
	активных газов ($C_2H_4+H_2+CO$)	N_2				Т	Л	Г	Т+Л+Г	
232	95,4	4,6	1,3	138	65,3	165,7	134,0	243,9	543,6	71,2
235	95,4	4,6	1,2	136	63,0	148,9	161,3	235,8	546.0	70,4
231	72,6	27,4	1,7	131	53,0	218,7	187,5	218,7	624,9	58,1
229	46,4	53,6	1,5	110	32,4	177,4	306,4	16,1	499,9	24,8
234	45,3	54,7	1,8	104	29,2	140,4	280,8	70,2	491.4	22,4
230	37,7	62,3	1,6	144	29,5	192,5	274,0	66,5	533,0	28,8
233	28,8	71,2	1,9	81	24,4	181,0	291,1	18,5	490,6	10,8

В табл. 2 опыты приведены в порядке возрастания разбавления исходной смеси азотом. Приведенные значения контракции относятся ко всей исходной смеси, а объемная скорость и выходы в мл/м³ — к активному газу ($C_2H_4 + H_2 + CO$).

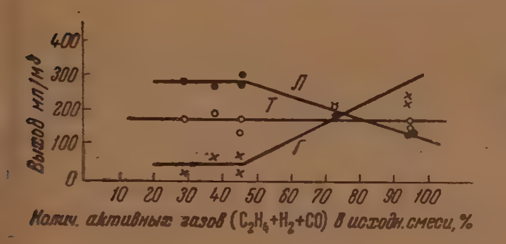
Как видно из табл. 2, содержание азота в смеси варьировалось в пределах 4,6—71,2%. Из табл. 1 и фиг. 3 видно, что общий выход углеводородов, выраженный в мл/л·час. линейно падает с разбавлением исходной смеси азотом. Однако общий выход углеводородов, отнесенный к 1 м³ активного газа ($C_2H_4 + H_2 + CO$), не меняется существенным образом с разбавлением и равен в среднем 530 мл/м³. Аналогичным образом, как видно из фиг. 4, выход тяжелого масла в мл/м³ не зависит от разбавления и равен в среднем 180 мл/м³. Однако выходы легкого масла и газоля (в мл/м³) сильно меняются от разбавления, а именно, первый резко повышается, а второй столь же резко падает по мере нарастания содержания азота в исходной газовой смеси до 55%. При дальнейшем нарастании содержа-

ния азота выходы легкого масла и газоля остаются постоянными, причем первый составляет в среднем 290 мл/м³, а второй 40 мл/м³ (фиг. 4). Наблю-




Фиг. 3. Зависимость выхода углеводородов от разбавления исходного газа азотом: *1* — в мл/м³; *2* — в мл/л·час

денные соотношения не связаны с изменением активности контакта, так как последовательные опыты проводились при разном разбавлении. Этот неожиданный, на первый взгляд, рост выхода более высокомо-



Фиг. 4. Зависимость выхода различных частей продуктов реакций от разбавления исходного газа азотом

лекулярного продукта — легкого масла — и соответствующее понижение выхода более легкого продукта — газоля — могут быть объяснены тем, что с большим разбавлением исходной газовой смеси азотом, вероятно, возрастет часть поверхности, на которой адсорбируется азот. Следует предполагать, что эта часть поверхности наименее активная и характеризуется меньшей теплотой адсорбции и десорбции. В отсутствие азота на этой части поверхности образующиеся углеводороды легко десорбируются, не достигая больших значений молекулярного веса (газоль). В присутствии большого количества азота эта часть поверхности покрывается азотом, что влечет за собой уменьшение выхода газоля, тем более значительное, чем больше адсорбируется азот. На более активной части поверхности контакта относительная концентрация CH_2-групп будет больше, чем в опытах без разбавления, что приводит к повышению выхода легкого масла. Это объяснение требует, однако, дополнительного опытного подтверждения.

3. Влияние объемной скорости исходного газа

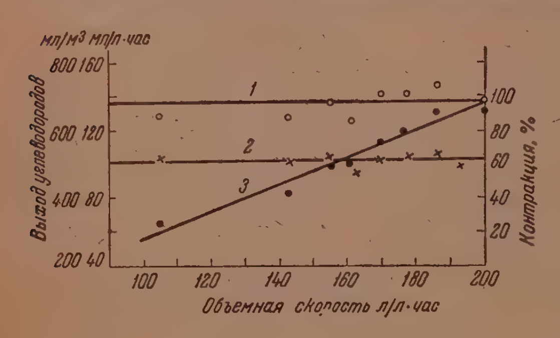
Изменение объемной скорости может быть осуществлено: 1) изменением линейной скорости газа при постоянном объеме контакта или 2) изменением объема контакта при постоянной линейной скорости. Нами было осуществлено изменение объемной скорости обоими путями.

а) Изменение объемной скорости при постоянном объеме контакта. Опыты по этому разделу проводились на контактах 56 и 57 (по 18 г, 21 мл, длина слоя 26 см). Исходная смесь содержала 3—4% окиси углерода и

Таблица 3

№ опыта	№ контакта	Длительность опыта в час.	Объемная скорость в л/л·час	Контракция в %	Выход в м/л³				Выход Т+Л+Г в мл/л·час
					Т	Л	Г	Т+Л+Г	
262	57	5	200	61,4	149,9	145,0	394,9	689,8	131,4
260	57	25	186	66,9	180,3	153,6	411,9	745,8	131,0
261	57	10	177	66,6	174,1	190,4	350,3	714,8	119,5
259	56	15	170	64,3	167,2	172,6	368,8	708,6	113,0
263	57	10	161	56,9	133,1	162,5	334,3	629,9	99,5
258	56	10	155	64,7	192,9	170,6	322,9	686,4	98,6
257	56	5	143	63,0	189,2	188,2	266,2	643,6	82,7
256	55	5	105	63,3	161,0	147,0	338,2	646,2	64,0

23—30% водорода. Результаты опытов приведены в табл. 3 и фиг. 5, из которых видно, что изменение объемной скорости в пределах 105—



Фиг. 5. Влияние объемной скорости исходного газа при постоянном объеме контакта на выход углеводородов: *1* — выход в мл/м³; *2* — контракция; *3* — выход в мл/л·час

200 л/л·час не сказывается на значении контракции газа, остающейся в среднем равной 62%, и на значении общего выхода углеводородов, выраженного в мл/м³—среднее значение последнего составляет 680 мл/м³. С повышением объемной скорости, однако, линейно возрастает выход, выраженный в мл/л·час—с 64,0 при объемной скорости 105 л/л·час до 131,4 при 200 л/л·час.

б) Изменение объемной скорости при постоянной линейной скорости. Опыты проводились с контактами 58 и 63 (двойные порции катализатора по 32 г), 59 и 62 (ординарные порции по 18 г), 60 ($^1/_2$ порции, 9,7 г) и 61 ($^1/_4$ порции, 5 г.) Результаты опытов с этими контактами приведены в табл. 4 и на фиг. 6 и 7.

Из приведенных в табл. 4 и на фиг. 6 и 7 данных видно, что в опытах с $^1/_4$ порции катализатора (контакт 61) при объемной скорости 500 л/л·час активность контакта падает по мере протекания реакции. Выход углеводородов падает с 623,7 до 278,7 мл/м³, или с 284 до 127 мл/л· час. В опытах с $^1/_2$ и 1 порцией катализатора при объемных скоростях 250—300 и 186 л/л·час. соответственно выход углеводородов, выраженный в мл/м³ и мл/л·час, остается почти постоянным. В опытах с двойной порцией катализатора при объемной скорости 64 л/л·час выход углеводородов, выраженный в мл/м³, нарастает во времени, а выраженный в мл/л· час (производительность) остается постоянным.

Отметим, что для сравнения между собой результатов, полученных при разных объемных скоростях, в этой серии опытов были взяты первые по времени опыты. Исключение составлял контакт, представлявший двойную порцию катализатора. С таким контактом (58) был проведен 25-ча-

Таблица 4

№ опыта	№ контакта	Количество порций катализатора	Объемная скорость в л/л·час	Контракция в %	Выход в мл/м³				Выход Т+Л+Г в мл/л. час
					Т	Л	Г	Т+Л+Г	
282	63	2	61	71,2	142,0	142,0	256,0	540,0	30,4
283	63	2	67	68,5	178,1	63,7	356,3	498,1	37,6
284	63	2	68	55,6	161,7	129,8	234,3	525,8	32,4
285	63	2	62	66,3	207,3	129,2	400,4	736,9	41,2
286	63	2	63	66,7	197,3	132,1	410,3	740,3	44,8
276	62	1	185	72,1	176,9	150,0	450,2	777,1	138,0
277	62	1	178	66,2	155,7	205,7	350,4	711,4	121,9
278	62	1	188	63,9	173,7	141,3	401,3	716,3	124,7
279	62	1	176	67,0	192,6	175,1	350,2	717,9	117,1
280	62	1	187	69,4	203,8	128,5	407,8	739,8	131,4
281	62	1	188	64,1	187,3	198,0	337,3	722,6	128,5
268	60	0,5	252	65,2	238,7	173,8	246,4	658,9	152,0
269	60	0,5	298	54,7	169,0	150,7	187,5	507,2	140,0
270	60	0,5	252	50,3	201,3	180,0	194,1	575,4	133,4
271	60	0,5	273	58,6	214,5	167,7	167,7	549,4	137,0
272	61	0,25	500	56,7	220,0	154,0	249,7	623,7	284,0
273	61	0,25	500	48,3	123,7	130,9	160,0	414,0	190,0
274	61	0,25	498	42,1	110,9	147,7	162,5	421,1	190,0
275	61	0,25	527	36,7	73,4	110,2	95,1	278,7	127,0

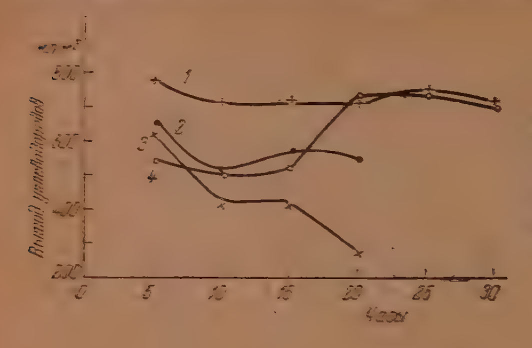
Таблица 5

№ опыта	№ контакта	Количество порций катализатора	Объемная скорость в л/л·час	Контракция в %	Выход в мл/м³				Выход Т + Л + Г в мл/л·час
					Т	Л	Г	Т + Л + Г	
264	58	2	64	65,6	177,4	119,3	331,5	628,2	37,3
266	59	1	124	62,6	264,6	209,0	225,0	698,6	80,0
268	60	0,5	252	65,2	238,7	173,8	246,4	658,9	152,0
272	61	0,25	500	56,7	220,0	154,0	249,7	623,7	284,0

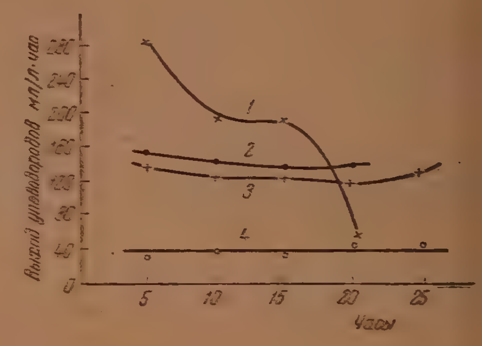
Таблица 6

№ опыта	№ контакта	Количество порций катализатора	Объемная скорость в л/л·час	Контракция в %	Выход в мл/м³				Выход Т + Л + Г в мл/л·час
					Т	Л	Г	Т + Л + Г	
267	59	1	142	64,3	195,5	158,8	231,1	585,4	76,8
257	56	1	143	63,0	189,2	188,2	266,2	643,6	82,7
265	58	2	124	61,0	153,7	167,4	381,6	702,7	84,0
266	59	1	124	62,6	264,6	209,0	225,0	696,6	80,0

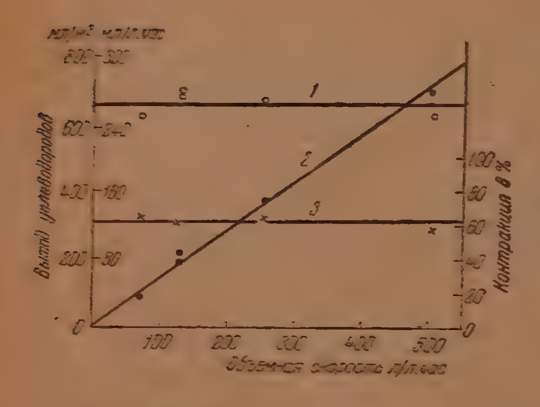
совой опыт 264 и взяты средние данные за 25 час. Результаты сравнен влияния объемной скорости при изменении объема катализатора и сохр нении линейной скорости приведены в табл. 5 и на фиг. 8.



Фиг. 6. Изменение зависимости выхода углеводородов от объемной скорости исходного газа во времени: *1* — 186 л/л·час, 1 порция; *2* — 250—300 л/л.·час, 1/2 порции; *3* — 500 л/л·час, 1/4 порции; *4* — 64 л/л·час, 2 порции



Фиг. 7. Изменение зависимости выхода углеводородов (мл/л·час) от объемной скорости исходного газа во времени: *1* — 500 л/л·час; 1/4 порции; *2* — 250—300 л/л·час, 1/2 порции; *3* — 186 л/л·час, 1 порция; *4* — 64 л/л·час, 2 порции



Фиг. 8. Влияние объемной скорости исходного газа при постоянной линейной скорости на выход углеводородов: *1* — в мл/м³; *2* — в мл/л·час; *3* — контракция

Из табл. 5 и фиг. 8 видно, что изменение объемной скорости путем изменения количества катализатора не влияет на контракцию газа и на общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³. Общий выход углеводородов, выраженный в мл/л·час, однако, линейно растет с увеличением объемной скорости, которая варьировалась в интервале 61—500 л/л·час. В табл. 6 для сравнения приведены данные, полученные на разных контактах (56 и 59) при одной и той же объемной скорости (142 л/л·час) с одним и тем же (опыты 267 и 257) и с разным количеством катализатора (опыты 265 и 266). Из табл. 6 видно, что результаты довольно хорошо совпадают по общему выходу, выраженному как в мл/м³, так и в мл/л·час., в опытах с одной и той же объемной скоростью.

Из полученных данных видно, что способ изменения объемной скорости исходной газовой смеси мало влияет на ход реакции, если только не взято слишком мало катализатора, что приводит к сокращению длительности действия контакта и резкому падению активности во времени. Увеличение объемной скорости (любым из двух указанных способов) в исследованном интервале не вызывает изменения контракции газа и общего выхода углеводородов в мл/м³, но приводит к линейному возрастанию общего выхода, выраженного в мл/л·час.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние соотношения этилена и водорода в исходной газовой смеси, разбавления азотом и объемной скорости на гидроконденсацию окиси углерода с этиленом.

2. Показано, что значение оптимального соотношения этилена и водорода в исходном газе равно 2,5—3.

3. Разбавление исходной газовой смеси азотом не влияет на общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³, но приводит к падению выхода, отнесенного к единице времени и единице объема катализатора. Разбавление газа азотом до определенного предела вызывает рост выхода (мл/м³) легкого масла и соответствующее падение выхода газоля.

4. Увеличение объемной скорости в интервале 100—500 л/л·час не влияет на общий выход углеводородов, выраженный в мл/м³, и приводит к линейному возрастанию выхода в мл/л·час. При употреблении малых количеств катализатора последний быстро дезактивируется.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР ОХН, 1949, № 1, 110.
. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, и Н. Е. Ершов, ДАН 60, 599 (1948).
. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 1, 145.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Н. И. ШУЙКИН, С. С. НОВИКОВ, Т. И. НАРЫШКИНА

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3

Изучение термических превращений индивидуальных углеводородов представляет существенный интерес для понимания промышленных процессов переработки углеводородного сырья. В литературе имеется большое количество работ, посвященных изучению термического распада алканов и алкенов, в то время как превращения алкадиенов (за исключением бутадиена) под действием высокой температуры изучены мало. Так, Кеннеди и Хетзель [1] изучали реакцию дегидроциклизации пиперилена на различных контактах с целью получения циклопентадиена; ими было показано, что максимальный выход этого углеводорода составляет ~9% при 600° и давлении 10—30 мм рт. ст. Состав других продуктов превращения пиперилена не изучался. Франк, Эммик и Джонсон [2] получили две фракции при пропускании транс-пиперилена при [illegible]° через вертикальную трубку из стекла пирекс, заполненную стеклянной насадкой:

Фр. I, т. кип. 38—41,5°; выход 5%
Фр. II, т. кип. 43,2°; выход 52%

Во второй фракции, наряду с исходным транс-пипериленом, содержалось 45% цис-пиперилена.

Из работ по термическим превращениям углеводородов [3, 4, 5, 6] известно, что алканы в условиях термической обработки не склонны к образованию циклических систем, в то время как алкены образуют в заметном количестве циклические формы. В настоящей работе нами были изучены термические превращения пентадиена-1,3 при различных температурах в проточной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

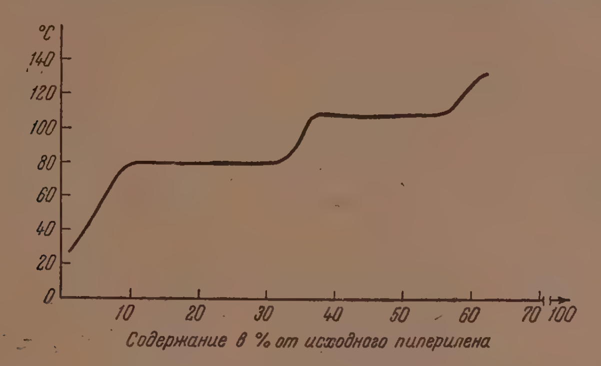
Взятый для исследования пиперилен обладал следующими свойствами: т. кип. 42—42,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4315; d_4^{20} 0,6830. В литературе приведены следующие константы пиперилена: т. кип. 42,4—42,6°; n_D^{20} 1,4309; d_4^{20} 0,6803 [7].

Реакцией с малеиновым ангидридом [2] удалось установить соотношение стереоизомерных форм в исходном продукте, который представлял собой смесь 53% цис- и 47% транс-изомеров. Исходный пентадиен-1,3 подвергался термической обработке в кварцевой трубке с внутренним диаметром 18 мм, обогреваемой электропечью и наполненной битым кварцевым стеклом. Замена кварца на фарфор не изменила характера пиролитических превращений. В опытах была принята температура 600°; скорость подачи диена 0,3 л на 1 л контактного материала в час. Конденсат собирался в две последовательно соединенные ловушки, охлаждаемые смесью ацетона и твердой углекислоты.

Газообразные продукты пиролиза анализировались в аппарате Орса-Лунге и путем низкотемпературного фракционирования в вакууме.

ие продукты реакции исследовались при помощи ректификации, хрома-эграфического разделения и бромирования отдельных фракций. Твердые родукты реакции («кокс») характеризовались определением их элемен-арного состава.

Было проведено несколько предварительных опытов, в которых опре-елялась воспроизводимость результатов, устанавливались выходы кон-



Фиг. 1. Кривая разгонки конденсата термической обработки пиперилена

енсатов и находилось содержание циклопентадиена и сульфирующих-я в части конденсата, выкипающей до 140°. Результаты опытов показали, то конденсаты содержат до 1% циклопентадиена и 15% веществ, погло-щающихся 82%-ной серной кислотой. Определение циклопентадиена роизводилось колориметрическим методом, описанным Афанасьевым 8]. Вслед затем проводились опыты, в которых состав конденсатов изу-ался более подробно. Ниже приводятся данные одного типичного опыта ри 600°, в котором из 68 г пентадиена было получено 50 г (74% от исход-ого) пиролизата темнокоричневого цвета. Фракционирование этого кон-енсата проводилось на колонке эффективностью в 27 теоретических арелок. Результаты фракционирования представлены в табл. 1 и на иг. 1.

Таблица 1

Результаты разгонки конденсата, полученного термической обработкой пиперилена

Фракции	Т. кип. в °C	Выход фракций в %	n_D^{20}	Фракции	Т. кип. в °C	Выход фракций в %	n_D^{20}
I	26—29	—	1,3950	VIII	78—90	26,4	1,4995
II	29—34	1,4	1,4095	IX	90—108	2,0	1,4950
III	34—35	1,6	1,4025	X	108—110	18,0	1,4968
IV	35—37	0,7	1,4090	XI	110—135	0,8	1,4930
V	37—39	0,3	1,4173	XII	135—140	7,2	1,4958
VI	39—45	2,8	1,4370	Остаток		36,0	—
VII	45—78	0,8	1,4680	Потери		2,0	—

Из данных, приведенных в табл. 1 и на фиг. 1, следует, что пентадиен ревращается в сложную смесь углеводородов, содержащую значитель-ое количество веществ с большим молекулярным весом. Обращает на

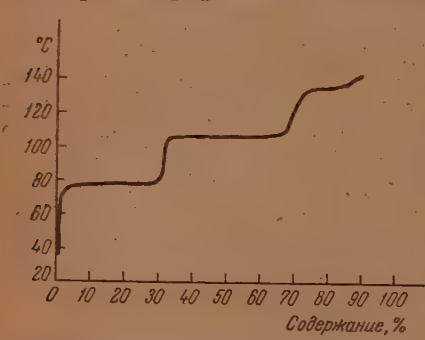
себя внимание тот факт, что в пиролизате содержится большое количество ароматических углеводородов; для идентификации их часть соединенного (от нескольких опытов) конденсата была разделена на ароматическую и

Таблица 2

Результаты разгонки ароматической части конденсата термических превращений пиперилена

Фракции	Т. кип. в °С	Выход в %	d_D^{20}	n_D^{20}	Молекулярная рефракция MR	
					найдено	вычислено
I	38—79	1,3	1,3905	—	—	—
II	79—80	34,0	1,4998	0,8782	26,17	26,31
III	80—109	2,4	1,4980	0,8665	—	—
IV	109—111	31,0	1,4962	0,8658	31,11	30,93
V	111—135	3,5	1,4940	0,8651	—	—
VI	135—136	11,3	1,4960	0,8652	35,79	35,54
VII	136—140	6,9	1,5085	0,8995	—	—
Остаток		8,0	—	—		
Потери		1,6				

алифатическую фракции методом хроматографической адсорбции [9]. Для хроматографического анализа взято 42,5 г конденсата, из которого было получено 37 г (87%) ароматических углеводородов с n_D^{20} 1,5015, содержащих в виде примеси некоторое количество предельных и 4 г (10%) непредельных углеводородов; n_D^{20} 1,4490. При разгонке выяснилось, что они не содержат непредельных углеводородов по составу выше C_6, однако имеется значительная примесь ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды фракционировались на колонке эффективностью в 27 теоретических тарелок.



Фиг. 2. Результаты разгонки ароматической части конденсата после термической обработки пиперилена

Результаты разгонки при 760 мм представлены в табл. 2 и на фиг. 2. Из рассмотрения свойств отдельных фракций следует, что фракция с т. кип. 79—80° состоит из бензола (34,0), фракция с т. кип. 109—111° — из толуола (31,0%).

Для исследования состава фракции с т. кип. 135—136° часть ее в количестве 2 г окислена до соответствующих кислот по Ульману [10]. Полученные кислоты разделялись и анализировались по методике, описанной Молдавским, Камушер и Кобыльской [11]. В продуктах окисления найдено 0,40 г бензойной кислоты с т. пл. 121°, 0,08 г ортофталевой с т. пл. 190° (в запаянном капилляре), 0,33 г изофталевой кислоты и 1,10 г терефталевой кислоты с температурой плавления соответствующих им диметиловых эфиров в 63 и 138°. Сделанный пересчет на исходные углеводороды показывает, что фракция с т. кип. 135—140° содержит 25% этилбензола, 5% ортоксилола, 26% метаксилола и 44% параксилола.

В конце разгонки ароматической части пиролизата на стенках холодильника выкристаллизовывалось твердое вещество с запахом нафталина. После перекристаллизации это вещество (0,17 г) растворялось в небольшом

оличестве спирта и выливалось в спиртовый раствор эквимолекулярного оличества (0,3 г) пикриновой кислоты. Выпавшие желтые игольчатые исталлы идентифицировались по температуре плавления (148°) и представляли собой мономолекулярное соединение нафталина и пикриновой кислоты. В литературе приводится точка плавления такого соединения 9,5° [12].

Для анализа низкокипящей части пиролизата соединенная фракция т. кип. 29—37° из нескольких опытов, в количестве 2,5 г, была бромирована при 0°. Полученные кристаллические бромиды (0,2 г) отделялись от идких (2,7 г). Твердые тетрабромиды дважды перекристаллизовывались спирта; они плавились при 113—114°, что соответствует температуре лавления тетрабромида пентадиена-1,3. Жидкие бромиды были разогнаны под уменьшенным давлением (18 мм). При этом получены фракции т. кип. 70—100°, 0,3 г; n_D^{20} 1,5340 (большая часть выкипала при 70— °) и с т. кип. 100—160° (преимущественно 150—160°), 2,0 г; n_D^{50} 1,5880.

Анализ фракции с т. кип. 100—160°:

Найдено %: C 15,93; H 2,17; Br 81,9
$C_5H_8Br_4$. Вычислено %: C 15,49; H 2,08; Br 82,43

Основываясь на результатах анализа, можно сделать вывод, что фракция с т. кип. 70—100° в основной массе состоит из дибромпроизводных кенов состава C_5, а фракция с т. кип. 100—160° содержит тетрабромид опрена, для которого в литературе указана т. кип. 157—159° (12,5— ,5 мм) [13].

Таким образом, в составе легкой фракции конденсата, помимо пиперина, повидимому, содержатся изопрен, пентены, а также циклопентадиен сновная масса во фракции с т. кип. 39—45°)*. После пропускания 50 мл перилена на контактном материале отложилось 0,3 г кокса, что составет 1 вес.% на исходный пентадиен. Анализ двух образцов кокса — C 94,24% и H 5,76%; II — C 94,92% и H 5,08%) показал, что он по оему составу соответствует конденсированному ароматическому соединию общей формулы C_mH_{2n-18}.

Замечено, что при последующих опытах, проведенных в тех же условиях, без регенерации контакта, выход жидкого продукта снижался до 70— %. Причиной такого снижения выхода пиролизата является то обстоятельство, что образовавшийся кокс, повидимому, способствует газообзованию и дальнейшему коксообразованию. Анализ газа показал, что нем содержится 32,6% водорода, 54,6% предельных углеводородов 22,8% непредельных. При более детальном анализе предельной части за установлено, что в нем кроме метана содержатся этан, пропан и изотан.

Далее было изучено влияние температуры на характер и глубину рмических превращений пентадиена-1,3. Для этого были проведены ыты контактирования пентадиена-1,3 при 500 и 550°. Полученные конденсаты анализировались теми же методами. Результаты анализов приведены в сводных табл. 3 и 4.

Из данных табл. 3 и 4 следует, что с повышением температуры от 500 600° глубина превращений пентадиена возрастает: количество ароматиских углеводородов и смолообразных продуктов значительно увеличиется, в то время как содержание легкокипящих углеводородов заметно дает. В газообразных продуктах с повышением температуры значительвозрастает содержание непредельных углеводородов.

* Общее содержание циклопентадиена в конденсате, как уже указывалось выше, ределялось в широком погоне, выкипающем до 140°.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термических превращений пиперилена при различных температурах

Состав газа	Температура в °С		
	500	550	600
Водород	27	22	23
Непредельные углеводороды состава C_2—C_4	3	12	23
Предельные углеводороды состава C_1—C_4	70	66	54

Таблица 4

Состав жидких продуктов термических превращений пиперилена при различных температурах

Состав жидких продуктов	Температура в °С		
	500	550	600
Непредельные углеводороды с т. кип. 26—39°	22	22	4
Непредельные углеводороды с т. кип. 39—45°	50	18	4
Ароматические углеводороды	15	28	54
Смола	13	32	38

В заключение необходимо отметить, что термическая обработка пен тадиена-1,3 в проточной системе приводит к образованию сложной смес углеводородов как более, так и менее богатых водородом по сравнению исходным углеводородом. Присутствие в конденсатах углеводородов боле высокого молекулярного веса по сравнению с исходным пентадиено указывает на наличие отчетливо выраженных синтетических процессо в условиях, выбранных для настоящего исследования. Вероятно, что этих условиях в процессе деструкции исходного углеводорода образуютс радикалы различной сложности, в результате рекомбинации которы или взаимодействия их с исходным углеводородом образуются молекул углеводородов, легко переходящие в шестичленные циклические системь

ВЫВОДЫ

1. Исследованы термические превращения в проточной системе пента диена-1,3 (пиперилена) при 600° в кварцевой трубке, заполненной биты кварцевым стеклом.

2. В результате превращений пентадиена-1,3 в указанных условия образуется сложная смесь углеводородов различных классов: газообра ных (метан, этан, пропан, изобутан, алкены), жидких (изопрен, пентены циклопентадиен, бензол, толуол, ксилолы) и твердых (нафталин и конде сированные системы общей формулы C_nH_{2n-18}).

3. Выход циклопентадиена не превышает 1% при расчете на исходны пентадиен-1,3.

4. Образование значительного количества ароматических углеводоро дов следует приписать идущим здесь реакциям конденсации диенов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Kennedy, S. J. Hetzel, Ind. Eng. Chem. 42, 547 (1950).
2. R. L. Frank, R. D. Emmick a. R. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 69, 2313, (1947).
3. А. И. Динцес и А. В. Фрост, ЖРХО 3, 747 (1933); 4, 610 (1934).
4. А. И. Динцес и А. В. Жерко, ЖРХО 6, 68 (1936).
5. W. G. Appleby, J. Am. Chem. Soc., 69, 2279 (1947).
6. G. M. Good, H. U. Voge a. B. S. Greensfelder, Ing. Eng. Chem. 39, 1032, (1947).
7. E. H. Farmer a. F. L. Warren, J. Am. Chem. Soc., 53, 3221 (1931)
8. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб. № 12, 1492 (1948).
9. Е. А. Михайлова и Б. А. Казанский, «Исследование в области хроматографии». АН СССР, 1952. стр. 155.
10. F. Ullman, Ber. 36, 1798, (1903).
11. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 169 (1937).
12. F. S. Broun, J. Chem. Soc. 127, 345 (1925).
13. М. Н. Дояренко, ЖРХО, 58, 29 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

Н. И. ШУЙКИН, А. Б. КУЧКАРЕВ и Н. А. ПОЗДНЯК

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА, НАНЕСЕННОГО НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ, В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Вопросы применения галогенидов металлов на твердом носителе в качестве катализаторов алкилирования в литературе освещены недостаточно. Реакцию метилирования бензола в паровой фазе впервые осуществили Кутц и Корсон [1] в присутствии хлористого алюминия, адсорбированного активированным углем. На применение хлористого алюминия для парофазного алкилирования имеются указания в патентах [2, 3]. В 1945 г. Шмерлинг и Ипатьев [4] взяли патент на метилирование ароматических углеводородов в присутствии хлористого цинка на окиси алюминия. При 250—350° выход толуола, по данным этих авторов, составляет 22% и выход ксилолов 25%.

Хлористый цинк как катализатор алкилирования ароматического ядра хлористыми алкилами и спиртами применялся Кучкаревым и Цукерваником [5], которые показали, что конденсация бензола с н. бутиловым и изопропиловым спиртами при 220—230° в автоклаве дает выход моноалкилбензолов 75—80% от теорет. при расчете на спирт. Конденсация бензола с этиловым спиртом идет только при 300° с выходом этилбензола 36% от теорет.

В настоящей работе изучались реакции каталитического алкилирования бензола диэтиловым эфиром, этиленом и изопропиловым спиртом в присутствии хлористого цинка, нанесенного на окись алюминия. Реакция проводилась в проточной системе при повышенном давлении (от 10 до 60 атм) и температурах 150—400° при различных молярных соотношениях бензола и алкилирующего вещества. Алкилирование бензола этиленом проводилось в контакте с окисью алюминия и с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия (15 и 30% $ZnCl_2$). Опыты показали, что в принятых условиях окись алюминия не катализирует реакцию алкилирования бензола этиленом. Хлористый цинк, нанесенный на окись алюминия в количестве 15 и 30 вес.%, оказался активным катализатором для проведения этой реакции.

В найденных нами условиях (см. стр. 907) выход широкой этилбензольной фракции с т. кип. 120—140° составлял 16% от теорет. при расчете на взятый бензол.

При алкилировании бензола изопропиловым спиртом наиболее высокие выходы изопропилбензола получены в температурном интервале от 300 до 350° при давлениях от 20 до 40 атм и при молярном соотношении бензол : изопропиловый спирт в пределах от 4 : 1 до 6 : 1. При соблюдении этих условий выход широкой изопропилбензольной фракции (т. кип. 145—160°) составлял 78—80% от теорет. и выход чистого изопропилбензола (т. кип. 152—153°) 66,3% при расчете на взятый изопропиловый спирт. В изученных нами реакциях лучшие результаты получены при алкилировании бензола изопропиловым спиртом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция каталитического алкилирования бензола диэтиловым эфиром, этиленом и изопропиловым спиртом проводилась в проточной системе. Во всех опытах смесь бензола (39 г, т. е. 0,5 г-мол.) и алкилирующего вещества вводилась в реактор с объемной скоростью 0,45 при температурах от 150 до 400°. Полученный катализат разгонялся на фракции из колбочки с высоким елочным дефлегматором ($h = 0,5$ м). В таблицах помещены наиболее типичные результаты проведенных опытов. При одних и тех же условиях проводилось, как правило, по 2—3 опыта.

Контактно-каталитическое алкилирование бензола диэтиловым эфиром

Результаты опытов по алкилированию бензола диэтиловым эфиром приведены в табл. 1 и 2. Влияние молярного соотношения бензол : диэтиловый эфир представлено на фиг. 1 кривыми *1* и *2*. Кривая *1* показывает, что выход этилбензола при расчете на взятый эфир снижается с увеличением количества последнего, а выход при расчете на бензол (кривая *2*) вначале медленно повышается и достигает максимума, а затем постепенно снижается. Молярное соотношение бензол : эфир в пределах от 4,5 : 1 до : 1 можно считать оптимальным.

Таблица 1

Влияние температуры на реакцию каталитического алкилирования бензола диэтиловым эфиром

(Давление 20 атм, соотношение бензол : эфир = 6 : 1)

№ опыта	Температура в °С	Получено катализата в г	Результаты разгонки катализата (количество фракции в г): до 85°	85—120°	120—140°: в г	120—140°: выход в %, на бензол	120—140°: выход в %, на эфир	140—200°	остаток в г
9	250	40,0	26,0	2,5	6,2	11,5	43,5	2,3	1,5
4	300	40,5	29,0	1,5	7,0	13,2	41,2	1,0	0,5
7	350	36,0	22,0	2,5	7,5	14,1	43,0	1,5	1,6
8	400	41,0	29,0	1,5	7,0	13,2	41,2	1,0	1,0

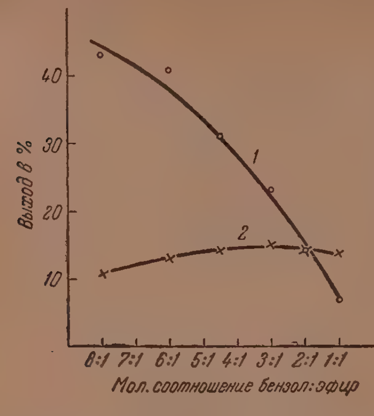
Таблица 2

Влияние давления на реакцию каталитического алкилирования бензола диэтиловым эфиром

(Температура 300°, молярное отношение бензол : эфир = 6 : 1)

№ опыта	Давление в атм	Получено катализата в г	Результаты разгонки катализата (количество фракции в г): до 85°	85—120°	120—140°	140—200°	остаток в г
4	20	40,5	29,0	1,5	7,0	1,0	0,5
12	30	37,0	20,0	2,0	7,1	2,9	4,0
13	40	37,5	20,0	1,5	6,5	3,1	4,5
14	60	38,0	21,6	2,0	6,0	4,5	5,1

Опытами установлено, что наиболее подходящими условиями дл реакции алкилирования бензола диэтиловым эфиром в контакте с хлори



Фиг. 1. Влияние молярного соотношения бензол : диэтиловый эфир на выход широкой этилбензольной фракции (т. кип. 120—140°) при 300° и 20 атм; *1* — выход при расчете на эфир; *2* — выход при расчете на взятый бензол

стым цинком, нанесенным на окись алюминия, в условиях повышенног давления являются: температура от 300 до 350°, давление 20 атм и моляр ное соотношение бензол : эфир в пределах от 4,5 : 1 до 6 : 1. При соблю дении этих условий выход широкой этилбензольной фракции с т. ки 120—140° составляет 13—14% от теорет. при расчете на взятый бензо или 74—86% на прореагировавший бензол.

Контактно-каталитическое алкилирование бензола этиленом

При алкилировании бензола этиленом, с целью уменьшения выход полиалкилбензолов, применялась смесь, состоящая из 40% этилена 60% азота. Реакция проводилась при давлениях от 20 до 40 атм и темпе ратурах от 225 до 350° с различными количествами этилена. Результат опытов алкилирования бензола указанной смесью в контакте с различны ми образцами катализаторов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость выходов алкилбензолов от природы катализатора в реакции алкил рования бензола этиленом
(Давление 20 атм)

№ опыта	Катализатор	Температура опыта в °C	Молярное соотношение бензол:этилен	Получено катализата в г	Выход алки бензольной фракции в
7	Хлористый цинк на окиси алюминия (30% $ZnCl_2$)	300	1 : 1	39,0	30,7
18	Хлористый цинк на окиси алюминия (15% $ZnCl_2$)	300	1 : 1	35,0	32,0
4	Окись алюминия	300	1 : 2	35,0	Нет
5	Окись алюминия	370	1 : 1	36,0	»

Из данных табл. 3 видно, что окись алюминия не катализирует реакци алкилирования бензола этиленом. Хлористый цинк, нанесенный на окис алюминия в количествах 15 и 30 вес. %, оказался активным катализаторо при проведении этой реакции.

В следующих опытах изучалось влияние температуры (табл. 4, опыты 7, 8, 9), давления (табл. 4, опыты 6 и 11) и молярного соотношения бензол: этилен (табл. 4, опыты 14, 15, 17) на выход этилбензольной фракции.

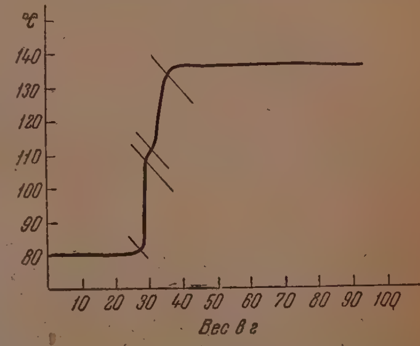
Таблица 4

Алкилирование бензола этиленом в контакте с хлористым цинком на окиси алюминия

№ опыта	Температура в °С	Давление в атм.	Молярное соотношение бензол : этилен	Получено катализата в г	Результаты разгонки катализата (количество фракции в г): до 85°	85—120°	120—140°: в г	120—140°: выход на бензол в %	140—190°	остаток в г
8	225	20	1 : 1	38,0	29,5	1,3	3,7	6,9	1,5	1,8
7	300	20	1 : 1	39,0	24,0	1,6	6,5	12,0	2,4	2,5
9	350	20	1 : 1	39,0	27,0	1,5	5,0	9,5	3,5	2,0
6	300	20	2 : 1	36,0	25,0	1,5	5,0	9,5	2,0	1,5
11	300	40	2 : 1	48,0	18,0	5,0	8,5	16,0	3,0	11,5
14	300	40	3 : 1	41,0	24,0	1,5	6,5	12,0	3,2	5,0
15	300	40	2 : 1	41,0	17,0	3,0	7,5	14,0	5,0	7,0
17	300	40	1 : 2	35,0	16,6	2,0	7,5	14,0	4,2	4,5
18*	300	Атмосф.	1 : 2	38,5	37,0	0,5	—	—	—	0,5

* Опыт проведен при атмосферном давлении в проточной системе.

Оптимальными условиями для алкилирования бензола этиленом в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия, являются: температура 300°, давление 40 атм и молярное отношение бензол : этилен, равное 2 : 1. Полученный в этих условиях катализат содержит 50% алкилбензолов, в том числе 18,5% широкой этилбензольной фракции (т. кип. 120—140°), что составляет 16% от теорет. выхода при расчете на взятый бензол.



Фиг. 2. Кривая разгонки соединенных фракций с т. кип. 85—120° и 120—140°

Фракции с т. кип. 85—120° и 120—140° от всех опытов были соединены, обработаны серной кислотой для удаления небольшого количества непредельных, промыты водой, высушены хлористым кальцием и перегнаны над натрием на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. Они содержали 58% этилбензола с т. кип. 134—136°; n_D^{20} 1,4956 и d_4^{20} 0,8671 и 2% толуола с т. кип. 109—112°; n_D^{20} 1,4960 и d_4^{20} 0,8670. Кривая разгонки этих фракций представлена на фиг. 2. Фракция с т. кип. 109—112° была окислена по методу Ульмана; при этом выделена бензойная кислота, которая после возгонки плавилась при 121°. По данным разгонки указанных фракций на колонке выход чистого этилбензола в наиболее удачном опыте 11 составляет 14,7% от теорет.

Фракции с т. кип. 140—190° от разгонки катализатов всех опытов также были обработаны серной кислотой, промыты водой, просушены

хлористым кальцием и перегнаны над натрием из колбочки с небольшим дефлегматором. Из 22 г этого широкого погона было выделено 10 г фракции с т. кип. 175—186°; свойства ее (n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 0,8703) показывают, что в основной массе она состоит из диэтилбензолов*. При окислении этой фракции по методу Ульмана [7] была получена смесь фталевых кислот. В результате разделения их по методу, описанному Молдавским и сотрудниками [8], было найдено, что в исследуемой фракции содержится 15,4% *o*-диэтилбензола, 46,2% *m*-диэтилбензола и 38,1% *p*-диэтилбензола. Соединенные остатки от разгонки катализатов всех опытов выкипали в пределах 190—300° и, повидимому, представляли собой смесь полиалкилбензолов.

Алкилирование бензола изопропиловым спиртом

При алкилировании бензола изопропиловым спиртом изучалось влияние температуры, давления и молярного соотношения бензол : изопропиловый спирт. Влияние давления на реакцию алкилирования бензола изопропиловым спиртом изучалось при 250° и молярном соотношении бензол : спирт = 4 : 1 (эти условия оказались оптимальными при проведении этой реакции при атмосферном давлении [9]). Результаты опытов приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Влияние давления на выход изопропилбензольной фракции

(Температура 250°, молярное соотношение бензол : спирт = 4 : 1)

Давление в атм	Получено катализата в г	Результаты разгонки катализата (количество фракции в г)					
		до 85°	85—145°	145—160°			остаток в г
				в г	выход в %		
					на бензол	на спирт	
10	40,0	28,0	0,5	10,0	16,6	66,6	0,3
20	40,5	27,8	0,8	10,5	17,5	70,0	0,4
40	41,0	27,5	0,5	11,0	18,3	73,3	0,5
60	40,0	26,7	0,5	11,0	18,3	73,3	1,5

Из данных табл. 5 видно, что увеличение давления сверх 20 атм незначительно влияет на эту реакцию; в интервале давлений от 40 до 60 атм выход изопропилбензола остается постоянным.

Влияние температуры было исследовано при молярном соотношении бензол : спирт, равном 4 : 1, и давлении 40 атм (табл. 6).

Из представленных в табл. 6 данных видно, что максимальный выход изопропилбензола получается при температурах от 300 до 350°.

Влияние молярного соотношения бензол : изопропиловый спирт изучалось при 300° и давлении 20 атм. Результаты этих опытов иллюстрируются кривыми *1* и *2* на фиг. 3. Как видно из фиг. 3, увеличение количества спирта в реакционной смеси приводит к снижению выхода изопропилбензольной фракции с т. кип. 145—160° при расчете на исходный изопропиловый спирт и к повышению выхода этой фракции при расчете на взятый бензол.

---

* Температура кипения *o*-диэтилбензола 183,3°, *m*-диэтилбензола 181, 25° и *p*-диэтилбензола 183,6° [6].

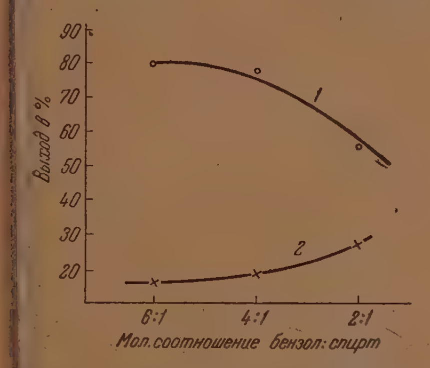
Таблица 6

Влияние температуры на выход изопропилбензольной фракции в реакции каталитического алкилирования бензола изопропиловым спиртом

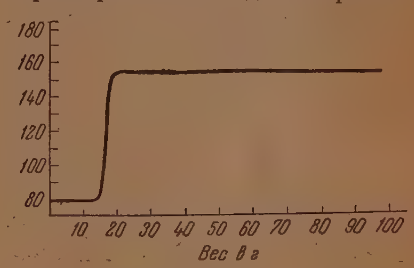
(Давление 40 атм, молярное соотношение бензол : спирт = 4 : 1)

№ опыта	Температура в °С	Получено катализата в г	Результаты разгонки катализата (количество фракции в г)					
			до 85°	85—145°	145—160°			остаток в г
					в г	выход в %		
						на бензол	на спирт	
4	150	38,0	33,1	0,4	3,0	5,0	20,0	0,6
1	200	39,0	30,5	0,3	7,5	12,5	50,0	0,3
2	250	41,0	27,5	0,5	11,0	18,3	73,3	0,4
3	300	40,3	22,5	0,8	11,7	19,5	78,0	0,5
5	350	43,0	29,5	0,8	11,5	19,0	76,6	0,6

Из соединенных алкилбензольных фракций с. т. кип. 85—145° и 145—160° при разгонке на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок был выделен в количестве 78% чистый изопропилбензол с т. кип. 152—153°; n_D^{20} 1,4921 и d_4^{20} 0,8585 (фиг. 4). При пересчете выхода изопропилбензольной фракции на чистый углеводород максимальный выход изопропилбензола (т. кип. 152—153°) составляет 66,3% на взятый изопропиловый спирт.



Фиг. 3. Влияние молярного соотношения бензол : изопропиловый спирт на выход изопропилбензольной фракции с т. кип. 145—160°; *1* — выход при расчете на взятый изопропиловый спирт; *2* — выход при расчете на взятый бензол



Фиг. 4. Кривая разгонки соединенных фракций с т. кип. 85—145° и 145—160°

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия алкилирования бензола диэтиловым эфиром, этиленом и изопропиловым спиртом в контакте с хлористым цинком, отложенным на окиси алюминия, в паровой фазе при повышенном давлении.

2. В найденных условиях для реакции алкилирования бензола диэтиловым эфиром выход широкой этилбензольной фракции с т. кип. 120—140° составляет 13—14% от теорет. при расчете на взятый бензол и 74—76% на прореагировавший бензол.

3. При алкилировании бензола этиленом получен этилбензол (т. кип. 134—136°) с выходом 14,7% от теорет. при расчете на взятый в реакцию

бензол. Наряду с этилбензолом в продуктах реакции найдены толуол и смесь диэтилбензолов, которая состояла из 15,4% ортоизомера, 46,2% метаизомера и 38,1% параизомера.

4. При алкилировании бензола изопропиловым спиртом в принятых условиях выход изопропилбензола (т. кип. 152—153°) составляет 66,3% при расчете на взятый спирт.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Kutz a. B. B. Corson, J. Am. Chem. Soc. 67, 1312 (1945).
2. Ам. пат. 2385187 (1945); Chem. Abs. 40, 358 (1946).
3. Ам. пат. 2410151 (1946); Chem. Abs. 41, 778 (1947).
4. Ам. пат. 2369495; Chem. Abs. 39, 3534 (1945).
5. А. Б. Кучкарев и Н. П. Цукерваник, ЖОХ 20, 458 (1950).
6. Р. Д. Рболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостехиздат, 1953, стр. 200.
7. F. Ullman, Ber. 36, 1798 (1903).
8. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская ЖОХ 7, 169 (1937).
9. Н. И. Шуйкин, А. Б. Кучкарев и Н. А. Поздняк, ДАН 92, 785 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

А. В. БОГДАНОВА и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Виниларилoвые эфиры формулы $CH_2 = CH — OAr$ — мало изученные соединения. Разработка путей их получения и использования сталкивается с вопросом изучения процессов активации молекул этих веществ. Известно, что активация химических соединений может происходить под влиянием веществ, способных распадаться на ионы или свободные радикалы. В связи с этим способность органического соединения реагировать под влиянием ионных катализаторов или радикальных инициаторов в значительной степени определяет степень его реакционной способности.

Исследование разнообразных превращений и свойств виниларилoвых эфиров позволяет выявить реакционную способность этих соединений и сопоставить ее с таковой для винилалкиловых эфиров. Такое изучение нами было начато на примерах реакции гидролиза и гидрогалоидирования винилфенилового эфира [1, 2], присоединения к нему спиртов, а также распада его α-галоидопроизводных [3]. Изучение этих реакций показало, что реакционная способность виниларилoвых эфиров под влиянием ионных катализаторов по сравнению с винилалкиловыми эфирами в значительной степени снижена. Для более полного исследования превращений виниларилoвых эфиров нам казалось целесообразным изучить реакции полимеризации и сополимеризации их как по ионному, так и по радикальному механизмам. Исследование перечисленных превращений в достаточной мере разъясняет вопрос о химической активации молекул виниларилoвых эфиров и дает возможность синтезировать новые производные этого ряда.

Как показывают опыты, реакционная способность виниларилoвых эфиров в процессах полимеризации под влиянием ионных катализаторов еще больше заторможена, чем в перечисленных выше превращениях.

Настоящее сообщение посвящено ионной полимеризации виниларилoвых эфиров, изучаемой нами в тесной связи с другими превращениями простых виниловых эфиров. В то время как ионная полимеризация винилалкиловых эфиров достаточно освещена в литературе [4, 5], вопрос о полимеризации виниларилoвых эфиров остается еще неясным до сих пор. Кроме патента [6] и разведочной работы Лосева и сотр. [7], нет указаний на исследования в этом направлении.

Как было нами показано [1, 2], реакции гидролиза и гидрогалоидирования винилфенилового эфира под влиянием ионных катализаторов протекают значительно труднее по сравнению с винилалкиловыми эфирами. Это объясняется тем, что активность эфирного кислорода в значительной степени ослаблена наличием бензольного ядра, связанного с ним, и, следовательно, образование (1), изомеризация (2) и диссоциация (3) оксониевого комплекса протекают с меньшей скоростью:

$$CH_2=CH-OAr+HX \rightarrow \underset{HX}{\underset{|}{CH_2}}=CH-\underset{HX}{\underset{|}{OAr}}. \qquad (1)$$

$$CH_2=CH-OAr \rightleftarrows CH_3-CHX-OAr. \qquad (2)$$

$$CH_3-CHX-OAr \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-OAr+\bar{X}. \qquad (3)$$

Образующийся при изомеризации сложный катион (3) может дать начало превращениям по катионному механизму. Реакции присоединения, полимеризации и сополимеризации, происходящие по этому механизму, могут быть изображены схемами (4) и (5):

$$CH_3-\overset{+}{C}H-OAr+ROH \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix}\diagup OAr\\ \diagdown OAr\end{matrix}+\overset{+}{H} \qquad (4)$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-OAr+CH_2=CH-OR \rightarrow CH_3-\underset{OAr}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{OR}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}} \qquad (5)$$

где R = Alk, Ar.

Полимеризация виниларилoвых эфиров проводилась на примерах винилфенилового $CH_2=CH-OC_6H_5$ и винил-*p*-третично-бутилфенилового $CH_2=CH-OC_6H_4(C_4H_9$ трет.) эфиров. В качестве катализаторов применялись апротонные катализаторы ($FeCl_3$, $AlCl_3$ и эфират BF_3) в чистом виде или в виде растворов различной концентрации и в разных растворителях. При варьировании катализатора, температуры и методики полимеризации были получены полимеры различного молекулярного веса — от маслообразных до твердых. Опыты проводились в пределах от 15° до температуры кипения эфира. Так как диссоциация образующегося комплекса протекает при разных температурах для различных катализаторов, то температура полимеризации является важным фактором этого процесса. Наиболее эффективным катализатором во всех случаях оказался BF_3, что, вероятно, объясняется тем, что комплексу винилового эфира с BF_3 свойственна наиболее низкая температура диссоциации.

Применение методики очистки полимеров винилалкиловых эфиров для поливиниларилoвых не дало удовлетворительных результатов. Предлагаемый способ очистки и фракционирования дает возможность выделять чистые продукты.

В отличие от винилалкиловых эфиров, виниларилoвые эфиры дают полимеры, содержащие сложные смеси полимергомологов. Наличие низкомолекулярных фракций наводит на мысль о том, что, например, винилфениловый эфир полимеризуется не по цепному, а по ступенчатому типу. В самом деле, из полимеров винилфенилового эфира были выделены твердые высокомолекулярные фракции, соответствующие гексамеру и выше. При этом наблюдалось, что с понижением температуры опыта выход высокомолекулярной фракции повышался, и наоборот. Так, наименьший выход высокомолекулярной фракции был получен в опытах при кипении эфира под атмосферным давлением, в то время как при кипении в вакууме выход высокомолекулярной фракции увеличивался в три раза.

Для более детального исследования низкомолекулярной фракции поливинилфенилового эфира последняя подвергалась разгонке в вакууме и молекулярной разгонке. Это проводилось с целью выделения индивидуальных соединений, содержащихся в исходном полимере, или продуктов их превращений и распада. Разгонка в вакууме низкомолекулярной фракции поливинилфенилового эфира показала, что в этих условиях

Таблица 1

Характеристика полимеров виниллариловых эфиров и их фракций

№ по пор.	Условия опыта	Катализатор и его количество	Выделенный полимер				Фракция I				Фракция II	
			выход в %	внешний вид	мол. вес	вязкость в сантипуазах	выход в %	мол. вес	вязкость в сантипуазах	т. пл. в °С	мол. вес	вязкость в сантипуазах
1	Без нагревания 1 сутки	1,5% сухой $FeCl_3$	73,0	Светлый, вязкий	383,5	0,6774	15,5	740,0	—	73—74	354,0	—
2	Те же	1,5% сухой $AlCl_3$	80,2	Темный, т. пл. 40—42°	405,3	0,6781	11,0	1000,0	0,6836	61—63	349,0	0,7004
3	Те же	0,1% $BF_3(C_2H_5)_2O$	68,0	Светлый, вязкий	373,5	0,7969	—	—	—	—	—	—
4	При кипении под атм. давлением, 1 час	0,012% FeCl (раствор в диоксане)	70,5	Темный, вязкий	351,0	0,6787	6,3	680,0	—	—	333,0	0,6797
5	При кипении в вакууме 2,5 час.	0,12% $FeCl_3$ (раствор в диоксане)	94,0	Светлый, вязкий	349,0	0,6752	15,0	965,2	0,6936	86—88	286,0	0,6764
6	При кипении в вакууме, 1 час	0,02% $BF_3(C_2H_5)_2O$ (раствор в диоксане)	86,0	Светлый, вязкий	355,0	0,6960	7,8	756,0	0,7042	76—78	317,0	—

полимер разлагается с образованием дифенилового ацеталя и смолистого остатка, имевшего больший молекулярный вес, чем у исходного полимера. Повышение молекулярного веса остатка можно отнести за счет уплотнения частиц полимера и присоединения к ним ацетиленового мостика, полученного в результате образования дифенилового ацеталя. Это подтверждается также повышенным содержанием углерода в полученном остатке. Сказанное можно представить следующей предположительной схемой:

$$(-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-) \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix} \diagup OAr \\ \diagdown OAr \end{matrix} + (\underset{|}{CH}=\underset{|}{CH})$$

$$2(-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-) + (\underset{|}{CH}=\underset{|}{CH}) \rightarrow$$

$$\rightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-CH=CH=\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{\underset{|}{CH}}-CH_2- \quad (6)$$

Образование подобных ацетиленовых остатков неоднократно наблюдалось в нашей лаборатории на различных примерах и, вероятно, свойственно многим производным виниловых эфиров. Это наблюдалось при распаде α-галоидоэтилариловых эфиров (3), а также в результате ионных превращений винилового эфира β-фениламиноэтанола [8]. Выделяющийся при разложении исходного продукта ацетиленовый остаток $-C\equiv C-$ является мостиком, который может скрепить оставшиеся молекулы исходного вещества.

В результате молекулярной разгонки низкомолекулярной части поливинилфенилового эфира выделена фракция, по полученным данным, представляющая собой димер. Интересно, что и в этом случае, как и при

Таблица 2

Растворимость полимеров винилариловых эфиров и их фракций*

Растворитель	Полимер винилфенилового эфира	I фр. полимера винилфенилового эфира	II фр. полимера винилфенилового эфира	Полимер винил p-тр. бутилфенилового эфира
Ацетон	+	×	+	+
Бензол	+	+	+	+
Толуол	+	+	+	+
Диоксан	+	+	+	+
Серный эфир	+	×	+	+
Бутиловый спирт	—	—	—	+
Этиловый спирт	—	—	—	—
Метиловый спирт	—	—	—	—
Этилацетат	+	+	+	+
Винилфениловый эфир	+	+	+	+
Винилбутиловый эфир	+	+	+	+
Уксусная кислота	×	—	+	+
Бензин (прямой гонки)	—	—	×	+
Подсолнечное, оливковое масла	+	—	+	+
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	×	—	+	+

* + растворим; × растворим не полно; — не растворим.

разгонке в вакууме, был получен уплотненный остаток, но так как условия молекулярной разгонки исключали распад по схеме (4), то содержание углерода в неперегоняющемся остатке соответствовало индивидуальному винилфениловому эфиру.

Полимеры винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира представляют собою твердые, прозрачные, почти бесцветные продукты, растворимые в большинстве органических растворителей, кроме метилового и этилового спиртов; они растворимы также в смесях этих спиртов с бензолом и диоксаном. Последнее обстоятельство делает невозможным разделение этих полимеров на фракции методом высаживания спиртами. Все выделенные полимеры и их фракции были охарактеризованы определением молекулярного веса, вязкости, растворимости и элементарным анализом. Данные этих характеристик собраны в табл. 1 и 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Исходные виниларилoвые эфиры имели следующие константы: винилфениловый эфир: т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 0,9772; винил-*p*-третично-бутилфениловый эфир: т. кип. 219—220°; n_D^{20} 1,5102; d_4^{20} 0,9332.

Полимеризация винилфенилового эфира

Без нагревания под влиянием $FeCl_3$, $AlCl_3$ и эфирата BF_3. Ампула, содержащая 10 г винилфенилового эфира и 0,15 г сухого катализатора или 1 мл 8%-ного раствора $FeCl_3$ в диоксане или 0,5 мл 10%-ного раствора эфирата BF_3 в серном эфире, оставлялась при 15—18°. Заметное увеличение вязкости наблюдалось через 30 мин. для BF_3 и через 3 часа для $FeCl_3$. По окончании изменения вязкости полимер извлекался растворителем или выливался и подвергался очистке, обезвоживанию и фракционированию (описание см. ниже). Выходы и характеристика полимеров и их фракций, полученных этим способом, приведены в табл. 1.

При кипении под атмосферным давлением с $FeCl_3$ в качестве катализатора. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещено г винилфенилового эфира. При 155—156° (кипение), по каплям, в течение 30 мин. прибавлено 0,1 мл 4%-ного раствора в диоксане, при этом температура в колбе постепенно повышалась до 187°, после чего стала снижаться. Через 0,5 часа после прибавления катализатора перемешивание было прекращено, вязкий темный полимер был выгружен и подвергнут очистке и фракционированию.

Найдено %: C 79,82; 79,70; H 6,90; 6,82
C_8H_8O. Вычислено %: C 79,97 H 6,72

Выход полимера 70,5%. Характеристика полимера и фракций дана в табл. 1.

При кипении эфира в вакууме под влиянием $FeCl_3$. Для полимеризации в вакууме применялась трехгорлая колба, снабженная обратным холодильником с елочным дефлегматором, термометром, капилляром, доходящим до дна, и ловушкой, помещенной между холодильником и насосом и охлаждаемой до —20°. Колба нагревалась на вазелиновой бане. К 30 г винилфенилового эфира при 56° (22 мм) (кипение эфира), в течение 10 мин. по каплям было прибавлено 0,9 мл 4%-ного $FeCl_3$ в диоксане. После 2,5-часового нагревания эфира до 62—72° (20 мм) окрашен-

* В выполнении опытов принимала участие старший лаборант М. С. Егорова.

ный, но прозрачный полимер подвергался обычной обработке. Выделено 26,4 г очень вязкого светлого полимера.

Найдено %: C 80,40; 80,53; H 6,76; 6,91
C_8H_8O. Вычислено %: C 79,97; H 6,72

Выход полимера 94,0%. Характеристика полимера и его фракций дана в табл. 1.

При кипении эфира в вакууме под влиянием эфирата BF_3. К 50 г винилфенилового эфира при 59° (17 мм) было прибавлено 3 капли 15%-ного раствора эфирата BF_3 в диоксане. Через 40 мин. началось постепенное повышение температуры до 92° (16 мм), продолжавшееся 30 мин. После этого через полимер была пропущена струя газообразного аммиака для нейтрализации катализатора и очень вязкий бесцветный прозрачный полимер был подвергнут обычной обработке. Выделено 43 г полимера (86,0% от теорет.).

Найдено %: C 79,93; 79,87; H 6,66; 6,59
C_8H_8O. Вычислено %: C 79,97; H 6,72

Очистка полимеров винилариловых эфиров

Выгруженный из реакционной колбы полимер-сырец подвергался обработке (проводимой в обычном приборе для разгонки с паром) водяным паром. При этом отбиралось 400—500 мл (на 50 г полимера) водного дестиллата, содержащего не вошедший в полимеризацию винилариловый эфир, следы фенола и ацетальдегида. После отделения полимера от водного слоя он представлял собой светлый вязкий продукт, для обезвоживания которого его растворяли в бензоле до концентрации 30%-ного раствора. Раствор фильтровался через бумажный фильтр и от полученного прозрачного раствора бензол отгонялся при 40—50 мл. Остаток высушивался в вакуум-эксикаторе при 10 мм и 50° до постоянного веса. Обработанный таким образом полимер представлял собой прозрачный светлый продукт.

Фракционирование и исследование фракций поливинилфенилового эфира

Фракционирование поливинилфенилового эфира, полученного с BF_3, в вакууме 10,25 г сухого поливинилфенилового эфира растворялись в 40 г бензола (можно в диоксане). К каждым 60 мл метилового спирта, помещенного в коническую колбу на 200 мл, прибавлялось 5 мл приготовленного раствора полимера; при быстром встряхивании выпадал белый творожистый осадок, отделяемый фильтрованием через стеклянный фильтр. После промывания метиловым спиртом и сушки в вакуум-эксикаторе до постоянного веса выделенная фракция (I) представляла собой белый легкий порошок (0,8 г). От фильтрата был отогнан растворитель и остаток высушен в вакууме, после чего он представлял собой прозрачный, светлый, вязкий полимер (9,5 г) (фракция II). Характеристика дана в табл. 1.

Исследование низкомолекулярной фракции II полимера винилфенилового эфира. а) Разгонка при 14 мм. 12,0 г. фракции II поливинилфенилового эфира было подвергнуто разгонке в вакууме. Получена фракция с т. кип. 98—130° при (14 мм); 2,3 г и остаток 8,8 г.

Из полученной фракции было выделено 0,4 г (3,3%) кристаллического фенола и 1,7 г (14,2%) дифенилового ацеталя с константами: т. кип. 150—151° (16 мм); n_D^{20} 1,5585; d_4^{20} 1,0870.

Неперегоняющийся остаток представлял собой хрупкую, янтарного цвета смолу с т. пл. 45—47°, без запаха, растворимую в серном эфире, винилфениловом эфире, диоксане, бензоле и не растворимую в бензине и спиртах.

Найдено M: 473,0; 457,0
$(C_8H_8O)_4\,C_2H_2$. Вычислено M: 506,59
Найдено %: C 81,23; 81,36; H 6,99; 7,11
$(C_8H_8O)_4\,C_2H_2$. Вычислено %: C 80,70; H 6,80

б) Разгонка в высоком вакууме. 57 г фракции II поливинилфенилового эфира было разогнано в приборе для молекулярной разгонки. Собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 100° ($5-10^{-3}$ мм); 11,2 г
Фр. II, т. кип. 100—140° ($5-10^{-3}$ мм); 18,0 г
Фр. III, т. кип. 140—168° ($3-10^{-3}$ мм); 2,0 г
Остаток 19,0 г

Для фракции I найдено M: 224,0, 230,4. Фракция II представляла собой слабо окрашенный густой продукт без запаха, растворимый в большинстве органических растворителей, кроме спирта.

Найдено M: 233,0; 240,0
$(C_8H_8O)_2$. Вычислено M: 240,28
Найдено %: C 79,47; 79,70; H 6,75; 6,99
C_8H_8O. Вычислено %: C 79,97; H 6,72

Для фракции III найдено M: 266,8; 266,3. Остаток — твердый, хрупкий продукт с т. пл. 45—50°, растворимый в эфире, ацетоне, бензоле, диоксане, виниловых эфирах, частично растворим в уксусной кислоте и не растворим в бензине и спиртах.

Найдено %: C 79,91; 79,96; H 6,94; 6,89
C_8H_8O. Вычислено %: C 79,97; H 6,72
Найдено M: 470,6; 484,4
$(C_8H_8O)_4$. Вычислено M: 481,12

Полимеризация винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира

Без нагревания с сухим $FeCl_3$. 5 г винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира и 0,05 г (1%) $FeCl_3$ оставлено при комнатной температуре на одни сутки. Выделено 4,6 г (92% от теорет.) твердого, светлого продукта с т. пл. 42—44°.

Найдено %: C 81,21; 81,37; H 8,80; 8,99
$C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: C 81,77; H 9,15
Найдено M: 471,20
$(C_{12}H_{16}O)_3$. Вычислено M: 528,75

Без нагревания с эфиратом BF_3. 5,2 г винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира и 3 капли 16%-ного раствора эфирата BF_3 в диоксане [0,2% $BF_3\,(C_2H_5)_2O$] было оставлено на сутки. Выделено 4,3 г (80% от теорет.) твердого светлого полимера, обладающего свойствами, аналогичными полимеру, выделенному в предыдущем опыте.

При кипении в вакууме под влиянием эфирата BF_3. К 30 г винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира при кипении (94° и 8 мм) в течение 30 мин. было прибавлено 6 капель 16%-ного раствора эфирата BF_3 в диоксане [0,065% $BF_3\,(C_2H_5)_2O$]. В течение последующего часа температура в колбе повышалась до 124° при 8 мм (при температуре бани 115°) и затем стала снижаться. Эфир превратился в вязкую прозрачную массу зеленого цвета, после остывания затвердевшую. После очистки и сушки выделено 26,0 г (86,7%) твердого светлого полимера с т. пл. 40—41°.

Найдено %: C 81,62; 81,62; H 9,18; 9,23
$C_{12}H_{16}O$. Вычислено %: C 81,77; H 9,15
Найдено M: 452,1; 457,5
$(C_{12}H_{16}O)_3$. Вычислено M: 528,75

Вязкость полученного полимера 0,7082 сантипуаза. Растворимость полимера винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира дана в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Изучено каталитическое влияние $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $BF_3(C_2H_5)_2O$ на виниларилoвые эфиры. Установлено, что взаимодействие между катализатором и виниловым эфиром может протекать в пределах от 15° до температуры кипения эфира.

2. Найдены условия получения полимеров винилфенилового и винил-*p*-третично-бутилфенилового эфиров, обеспечивающие количественный выход полимерных продуктов.

3. Предложены способы очистки и разделения поливинилфенилового эфира, дающие возможность выделения продуктов различной степени полимеризации. Дана характеристика выделенных полимеров и их фракций.

4. Изучено поведение низкомолекулярных фракций полимеров винилфенилового эфира в условиях вакуумной перегонки. Предложена вероятная схема их распада в этих условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 21, 631 (1951).
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 20, 1326 (1950).
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 21, 394 (1951); 21, 388 (1951).
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и В. А. Гладышевская, ЖПХ 25, № 1, 102 (1952).
5. И. П. Лосев, О. Я. Федорова и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 14, 889 (1944).
6. D. W. Joung, W. J. Sparks, А. Р.— 2462703 (1949).
7. И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Е. Б. Тростянская, ЖОХ 15, 353 (1945).
8. И. А. Чекулаева, Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов, М., 1953 (автореферат диссертации).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. В. БОГДАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Исследование условий полимеризации виниларилoвых эфиров по радикальному механизму является продолжением изучения реакционной способности соединений этого ряда. Для этой же цели нами привлечены реакции сополимеризации виниларилoвых эфиров с винилалкиловыми эфирами. Совместная полимеризация этих соединений является ценным синтетическим методом получения высокомолекулярных веществ с разнообразными свойствами, с одной стороны, и дает возможность сравнить реакционную способность исходных мономеров, — с другой.

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны реакции полимеризации виниларилoвых эфиров под влиянием ионных катализаторов и отмечены особенности этих соединений по сравнению с винилалкиловыми эфирами. Как реакции полимеризации, так и другие ионные превращения виниларилoвых эфиров [2, 3] показывают, что активация их молекул затруднена. Заторможенность активации виниларилoвых эфиров под влиянием ионных катализаторов должна приближать исследуемые вещества к веществам, активирующимся при помощи радикальных инициаторов. Это привело нас к попытке активировать молекулы виниларилoвых эфиров реагентом, легко распадающимся на свободные радикалы. В литературе, посвященной полимеризации простых виниловых эфиров [4], принципиально отрицается возможность такой полимеризации, вследствие чего простые виниловые эфиры отнесены к группе соединений, полимеризующихся только под влиянием ионных катализаторов.

Известно [5, 6], что простые винилалкиловые эфиры могут быть вовлечены в радикальную сополимеризацию с веществами, полимеризующимися под влиянием перекисных инициаторов. Подобное явление наблюдалось также и на примере α-метилстирола [7]. Но все эти данные не касаются виниларилoвых эфиров.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования реакций полимеризации и сополимеризации винилфенилового и винил-p-третичнобутилфенилового эфиров с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами. В качестве инициатора, способного вызвать свободно радикальные реакции, был взят азонитрил изомасляной кислоты, распадающийся на свободные радикалы по схеме:

$$\underset{\substack{|\\ CN}}{\overset{CH_3\ CH_3}{\diagdown\!\diagup}\!\!C}-N=N-\underset{\substack{|\\ CN}}{\overset{CH_3\ CH_3}{\diagdown\!\diagup}\!\!C} \rightarrow N_2 + 2\underset{\substack{|\\ CN}}{\overset{CH_3\ CH_3}{\diagdown\!\diagup}\!\!C\cdot} \qquad (1)$$

Образующиеся радикалы и являются активирующим началом в различных процессах и, в частности, полимеризации и сополимеризации по схеме:

$$\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3\ CH_3}{\overset{\diagdown\ \diagup}{C^{\cdot}}}} + nCH_2=CH-OAr \rightarrow \underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3\ CH_3}{\overset{\diagdown\ \diagup}{C}}}-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{CH}\,(CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OAr}{CH})_{n-1}, \qquad (2)$$

где $Ar = C_6H_5$; $C_6H_4\,(C_4H_9$ трет.)

Факт выделения полимеров и сополимеров подтвердил высказанное выше предположение о способности виниларилoвых эфиров активироваться под влиянием радикальных инициаторов. Этот факт, а также отмеченная ранее затрудненность ионных реакций виниларилoвых эфиров дают возможность сказать, что по степени реакционноспособности эти соединения (II) занимают как бы промежуточное положение между сложными виниловыми (I) и простыми винилалкиловыми (III) эфирами:

$$\underset{(I)}{CH_2=CH-OCOAlk} \quad \underset{(II)}{CH_2=CH-OAr} \quad \underset{(III)}{CH_2=CH-OAlk.}$$

Таблица 1

Полимеризация винилфенилового эфира под влиянием азонитрила изомасляной кислоты

Количество катализатора в %	Температура опыта в °C	Время в час.	Выход полимера в %	Найдено: мол. вес	Найдено: C %	Найдено: H %	Найдено: N %	Формула вещества	Вычислено: мол. вес	Вычислено: C %	Вычислено: H %	Вычислено: N %
1,0	60	280	7,2	787,0	78,07	7,18	—	$C_8H_8O_5C_8H_{12}N_2$	736,9	78,23	7,11	—
4,0	60	100	14,0	805,0	78,80	6,93	2,5	$C_8H_8O_6C_4H_6N$	788,9	79,16	6,90	1,78
4,0	75	100	21,6	894,0	79,06	7,15	1,8	$C_8H_8O_7C_4H_6N$	909,0	79,27	6,88	1,53
Фр. I из опыта 1		—	17,1	1833,0	79,18	6,87	1,5	$C_8H_8O_{14}C_8H_{12}N_2$	1818,2	79,27	6,87	1,53

Полимеры виниларилoвых эфиров, полученные под влиянием азонитрила изомасляной кислоты (табл. 1), представляют собой твердые, прозрачные, слабо желтые продукты, растворимые в большинстве органических растворителей, кроме спиртов. Очистка, сушка и разделение полимеров на фракции производились по методике, описанной для поливиниларилoвых эфиров, полученных при ионной полимеризации [1]. Состав и свойства выделенных продуктов определялись элементарным анализом, молекулярным весом и растворимостью в различных растворителях (табл. 2). Для сравнения в табл. 2 помещены растворимости полимеров винилэтилового и винилбутилового эфиров, полученных Гладышевской.

Сополимеры виниларилoвых эфиров в отличие от их полимеров растворялись в спиртах и бензине, являлись вязкими продуктами и имели, как правило, больший молекулярный вес; последнее свойственно всем поливинилалкиловым эфирам. Полимер винилпара-третично-бутилфенилового эфира растворим в этиловом и частично в метиловом спиртах. Состав выделенных сополимеров показывает, что сополимеризация виниларилoвых и винилалкиловых эфиров под влиянием азонитрила изомасляной кислоты сопровождается образованием полимерных продуктов, содержащих значительно больший процент виниларилoвых эфиров по сравнению с винилалкиловыми, несмотря на то, что во всех случаях количество взятого виниларилoвого эфира было меньшим или равным винилалкиловому. Это обстоятельство дает возможность сравнивать реакционную способность простых виниловых эфиров.

Таблица 2

Растворимость полимеров и сополимеров виниларилoвых эфиров, полученных под влиянием азонитрила изомасляной кислоты*

Растворитель	Полимер винилфенил. эфира	Сополимер винилфенил. эфира с винилэтиловым эфиром	Полимер винилэтилового эфира	Сополимер винилфенил. эфира с винилбутилов. эфиром	Полимер винилбутилового эфира	Сополимер винил-*p*-трет. бутилфенил. эфира с винилбутил. эфиром	Полимер винил-*p*-трет. бутилфенилового эфира
Ацетон	+	+	+	+	+	+	+
Бензол	+	+	+	+	+	+	+
Толуол	+	+	+	+	+	+	+
Диоксан	+	+	+	+	+	+	+
Серный эфир	+	+	+	+	+	+	+
Бутиловый спирт	—	×	+	+	+	+	+
Этиловый спирт	—	×	+	—	+	+	×
Метиловый спирт	—	—	—	—	—	×	×
Этил ацетат	+	+	+	+	+	+	+
Винилфенил. эфир	+	+	+	+	+	+	+
Винилбутил. эфир	+	+	+	+	+	+	+
Уксусная кислота	+	+	+	+	+	+	+
Бензин прямой гонки	—	—	+	+	+	+	+
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	+	×	—	+	—	+	+

* + —растворим; × —растворим неполно; — нерастворим.

В процессе исследования выделенных полимеров выяснилось, что из поливинилфенилового эфира можно выделить более высокомолекулярные фракции. Так была выделена фракция, соответствующая 14-меру; низкомолекулярная фракция при этом соответствовала пентамеру. Наличие в полученных полимерах различных полимергомологов подтверждает предположение [1] о ступенчатом типе реакций виниларилoвых эфиров.

Как показали опыты полимеризации винилфенилового эфира под влиянием азонитрила изомасляной кислоты, количество последнего, а также температура и время в значительной степени определяют выход полимера (см. табл. 1). При усилении указанных факторов наблюдалось лишь небольшое увеличение молекулярного веса полимеров. Во всех опытах полимеризации и сополимеризации не вошедшие в реакцию исходные мономеры были возвращены в неизмененном виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Константы исходных виниловых эфиров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Эфир	Т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}
Винилфениловый	155—156	1,5225	0,9770
Винил-*p*-трет-бутилфениловый	219—220	1,5102	0,9332
Винилбутиловый	93—93,5	1,4020	0,7790
Винилэтиловый	36—36,5	1,3780	0,7530

* В выполнении опытов принимала участие старший лаборант М. С. Егорова.

Полимеризация виниларпловых эфиров под влиянием азонитрила изомасляной кислоты

1. **Полимеризация винилфенилового эфира.** 15 г винилфенилового эфира и 0,6 г (4%) азонитрила изомасляной кислоты запаяны в ампулу, которая нагревалась в термостате до 75° в течение 100 час. Содержимое 14 таких ампул, нагревавшихся одновременно (210 г винилфенилового эфира), было подвергнуто разгонке с водяным паром. Возвращено 170 г винилфенилового эфира (т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,5230). В остатке получен твердый, светложелтый продукт, который для удаления катализатора дважды обработан кипящим метиловым спиртом и затем высушен в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Выделено 45,4 г (21,6% от теорет.) полимера винилфенилового эфира с т. пл. 48—49° (в капилляре). Вязкость полимера 0,6971 сантипуаз.

Найдено %: C 79,06; 79,09: H 7,16; 7,12; N 1,57; 2,0
$(C_8H_8O)_7\,C_4H_6N$. Вычислено %: C 79,27; H 6,88; N 1,53
Найдено M: 903,7; 885,0
$(C_8H_8O)_7\,C_4H_6N$. Вычислено M: 909,0

Фракционирование полимера. Разделение на фракции полученного полимера производили по уже описанной методике [1]. Из 9,7 г полимера винилфенилового эфира было выделено:

Фр. I, 1,9 г (17,1% от теорет.)
Фр. II, 7,3 г (75,2% от теорет.)

Обе фракции представляли собою твердые, прозрачные, хрупкие продукты.

Для фракции I т. пл. 69—70°

Найдено %: C 79,27; 79,09; H 6,86; 6,88; N 1,4; 1,6
$(C_8H_8O)_{14}\,C_8H_{12}N_2$. Вычислено %: C 79,27; H 6,87; N 1,53
Найдено M: 1766,0; 1900,0
$(C_8H_8O)_{14}\,C_8H_{12}N_2$. Вычислено M: 1818,2

Для фракции II т. пл. 44—45°

Найдено %: N 2,13; 2,19
$(C_8H_8O)_5\,C_4H_6N$. Вычислено %: N 2,10
Найдено M: 653,6; 647,9
$(C_8H_8O)_5\,C_4H_6N$. Вычислено M; 668,9

2. **Полимеризация винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира.** Из 75 г. винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира и 3,0 г (4%) азонитрила изомасляной кислоты, в условиях вышеописанного опыта, выделено 58,5 г не вошедшего в полимеризацию мономера с т. кип. 109—110° (15 мм); n_D^{20} 1,5090 и 13,5 г (17,6% выхода) полимера с т. пл. 48—49°. Вязкость полимера 0,7036 сантипуаз.

Найдено %: C 79,69; 79,91; H 8,83; 9,13; N 1,82; 1,97
$(C_{12}H_{16}O)_3\,C_4H_6N$. Вычислено %: C 80,49; H 9,12; N 2,34
Найдено M: 572,3; 580,2
$(C_{12}H_{16}O)_3\,C_4H_6N$. Вычислено M: 596,83

Сополимеризация виниларпловых эфиров с винилалкиловыми

1. **Сополимеризация винилфенилового эфира с винилбутиловым эфиром.** Смесь 10 г (0,08 мол.) винилфенилового эфира, 10 г (0,1 мол.) винилбутилового эфира и 0,4 г (2%) азонитрила изомасляной кислоты запаивалась в ампулу и нагревалась до 65—70° в течение 100 час. Из 10 таких ампул (200 г исходных эфиров) было возвращено 170,0 г смеси мономеров и выделено 10 г (9,7%) светложелтого, прозрачного, очень вязкого полимера.

Найдено %: C 77,11; 77,25; H 8,35; 8,28; N 1,38; 1,32
Найдено M: 743,0; 735,2

Вязкость полимера 0,7190 сантипуаз. Сополимер содержит: 60,5 (мол. %) винилфенилового эфира и 39,5 мол. % винилубтилового эфира.

2. Сополимеризация винилфенилового эфира с винилэтиловым эфиром. В условиях предыдущего опыта из 100,0 г (0,83 мол.) винилфенилового, 72,0 г (1,0 мол.) винилэтилового эфиров и 3,4 г (2%) азонитрила изомасляной кислоты после нагревания в ампулах было возвращено 142,0 г мономеров и выделено 16,1 г (9,3% от теорет.) светлого почти твердого полимерного продукта.

Найдено %: C 77,48; 77,40; H 7,92; 7,76: N 1,54; 1,74
Найдено *M*: 718,7: 724,1

Вязкость сополимера 0,7038 сантипуаз. Сополимер содержит: 71,65 мол. % винилфенилового эфира и 28,35 мол. % винилэтилового эфира.

3. Сополимеризация винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира с винил-бутиловым эфиром. Смесь 16,4 г (0,1 мол.) винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира, 10 г (0,1 мол.) винилбутилового эфира и 1,05 г (4%) азонитрила изомасляной кислоты запаивалась в ампулу и нагревалась до 70—75° в течение 100 час. Из 5 таких ампул (132 г исходных эфиров) было возвращено 100,8 г смеси мономеров и выделено 15,33 г (11,6% от теорет.) светложелтого, очень вязкого продукта.

Найдено %: C 77,98; 78,10; H 9,88; 9,88; N 1,78; 1,79
Найдено *M*: 539,5; 530,8

Вязкость сополимера 0,7108 сантипуаз. Сополимер содержит 73,0 мол. % винил-*p*-третично-бутилфенилового эфира и 27,0 мол. % винилбутилового эфира.

ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность полимеризации и сополимеризации винилариловых эфиров под влиянием радикального инициатора — азонитрила изомасляной кислоты.

2. Показано, что виниллариловые эфиры под влиянием этого инициатора могут вовлекать в сополимеризацию винилалкиловые эфиры.

3. Выделены и охарактеризованы полимеры винилфенилового и винил-*p*-третично-бутилфенилового эфиров, а также их сополимеры с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами. Предложен вероятный механизм их образования.

4. Найдено, что в реакции совместной полимеризации винилариловые эфиры обнаруживают бóльшую реакционную способность по сравнению с винилалкиловыми.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Богданова и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 911.
2. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 20, 1326 (1950).
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ 21, 631 (1951).
4. G. E. Schildknecht и сотр., Ind. Eng. Chem., 41, 2891 (1949).
5. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).
6. В. В. Коршак, П. П. Самплавская, ДАН 59, 497 (1948).
7. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖПХ 24, № 5, 495 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 3. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ВИНИЛФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

В предыдущих наших сообщениях была описана реакция сополимеризации метакриловой кислоты и ее метилового эфира с винилалкиловыми эфирами [1, 2, 3]. Этими исследованиями установлено, что винилалкиловые эфиры вступают в сополимеризацию с метакриловой кислотой и ее производными под влиянием перекиси бензоила, несмотря на то, что сами они не склонны к полимеризации под влиянием кислорода и перекисей. Сказанное послужило основанием к предположению, что инициирующим началом в образовании сополимеров перечисленных компонентов являются не продукты распада перекиси бензоила ($C_6H_5^{\cdot}$, $C_6H_5COO^{\cdot}$; — O —), а сложный радикал, образующийся при взаимодействии $C_6H_5COO^{\cdot}$ с метакриловой кислотой или ее эфирами.

Этот радикал и вовлекает в реакцию полимеризации и сополимеризации исходные мономеры и, в частности, винилалкиловые эфиры. Как известно [4], простые виниловые эфиры не подвергаются активации под влиянием кислорода, перекисей и гидроперекисей в процессах полимеризации. Несмотря на то, что этот факт в литературе [5] использован для отрицания способности к свободно радикальным превращениям простых виниловых эфиров, мы придерживаемся прямо противоположных взглядов. Последнее основано на том, что следует учитывать природу и специфику атомов, полудиссоциированных молекул, свободных радикалов, инициирующих процесс, и то, что атомарный и молекулярный кислород (—Ȯ—, —O—O—), а также продукты распада перекисей и гидроперекисей, типа C_6H_5COO — , не вызывают активации простых виниловых эфиров, так как валентность их принадлежит кислороду. Возможность образования $C_6H_5COO^{\cdot}$ в результате симметричного распада перекиси бензоила была описана в литературе [6]. Таким образом, природа радикала и его свободной валентности в этих случаях одинакова и принадлежит кислороду: —O—; —O—O—; C_6H_5COO—. Повидимому, указанные радикалы оказываются мало активными для вовлечения простых виниловых эфиров в реакции полимеризации и сополимеризации. Между тем превращения простых виниловых эфиров могут протекать под влиянием свободных радикалов в тех случаях, когда свободная валентность последних принадлежит углероду, и в таком случае образование полимерной цепи можно представить следующими схемами:

$$R-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{COOR_2}{C}}- + CH_2=CHOR_1 \rightarrow RCH_2-\overset{CH_3}{\underset{COOR_2}{C}}- -\underset{OR_1}{CH}-,$$

где R — радикал, полученный из перекиси бензола; R_1 — соответствующий алкил или арил; R_2 — метильная группа или водород.

Высокая активность этого радикала

$$\left(R - CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOR_2}{C}} - \right)$$

объясняется химическим строением и, между прочим наличием сопряженных кратных связей $— C = C —$ и $C = O$ [7]. Активность метилового эфира метакриловой кислоты как компонента сополимеризации показана на многих примерах [8].

Большой интерес представляет изучение вышеуказанных свойств на новых представителях простых виниловых эфиров, например винилфениловом эфире $CH_2 = CHOC_6H_5$. В отличие от винилалкиловых эфиров винилфениловый эфир с трудом полимеризуется по ионному механизму, что объясняется влиянием бензольного ядра и строением данной молекулы, благодаря которому кислород теряет свои электронодонорные свойства и препятствует каталитическому действию, например, хлористого водорода [9]. Кроме того, необходимо указать, что винилфениловый эфир склонен к термополимеризации [10]. Все эти своеобразные свойства винилфенилового эфира по сравнению с винилалкиловыми эфирами служат основанием для отдельного исследования его в реакциях сополимеризации с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром.

Изучение условий полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты и винилфенилового эфира в различных молярных соотношениях показало, что с увеличением концентрации винилфенилового эфира реакция протекает в некоторых случаях иначе, чем с винилалкиловыми эфирами. Во всех случаях получены вещества, которые по данным элементарного состава отвечают продуктам сополимеризации исходных компонентов. Если изменяется концентрация винилфенилового эфира, то увеличивается в цепи молекулы количество звеньев винилфенилового эфира (см. таблицу). Кроме того, установлено, что при соотношениях (в молях) 3 : 1

Содержание исходных мономеров в мол. %		Выход в %	C в %	H в %	Молярный состав звеньев молекул		Вязкость	
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	$CH_2{=}CHOC_6H_5$				$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	$-CH_2-C(H)(OC_6H_5)-$	$\eta_{абс.}$ ст/сек.	$\eta_{отн.}$
100	—	97,5	60,03 60,0.	8,30 8,28	100	—	0,011	1,5011
75	25	76,0	62,70 62,70	7,95 8,16	88,49	11,51	0,021	2,8932
50	50	51,7*	64,42 64,34	7,85 7,98	81,05	19,95	0,015	2,0432
25	75	10,56	67,85 67,70	7,65 7,39	65,38	34,62	0,0081	1,0930
—	100	—	—	—		Нет		

* Выделен винилфениловый эфир в количестве 8,21 г и определен метиловый эфир метакриловой кислоты в количестве 1,07 г.

и 1 : 1 метиловый эфир метакриловой кислоты : винилфениловый эфир, получаются сополимеры по степени полимеризации, не уступающие полимеру метилметакрилата. При соотношении 1 : 3, т. е. когда в среде имеется избыток винилфенилового эфира, реакция полимеризации тормозится, в результате образуются низкомолекулярные полимеры.

Суждение о степени полимеризации или сополимеризации исследованных продуктов основывалось на сопоставлении вязкости растворов указанных полимеров и сополимеров. Это сравнение показывает, что вязкости растворов исследуемых сополимеров выше вязкости растворов соответствующих полимеров метилового эфира метакриловой кислоты, полученных в тех же условиях (таблица). Однако сополимеры, полученные при избытке винилфенилового эфира, имеют низкую вязкость (таблица). Повидимому, в этом случае имеет место замедление образования цепи (таблица), выходы сополимеров снижаются по мере увеличения концентрации винилфенилового эфира в реакционной среде. Одновременно идет качественное изменение цепи сополимера за счет повышения числа звеньев винилфенилового эфира. Исследование продуктов сополимеризации показывает, что раздельной полимеризации в этих условиях не наблюдается и, в частности, полимер метилового эфира метакриловой кислоты в этих опытах не обнаружен. Полученные сополимеры отличаются от полимера метилового эфира метакриловой кислоты по своей растворимости, например в смеси бутанола и винилфенилового эфира (1 : 1), и по плавкости.

Таким образом, в настоящем исследовании показано, что по свободно радикальному механизму простые виниловые эфиры реагируют с таким радикалом, свободные валентности которого принадлежат углероду:

$$(C_6H_5CO_2)O_2 \rightarrow C_6H_5COO^{\cdot} + C_6H_5COO^{\cdot}$$

$$C_6H_5COO^{\cdot} + CH_2{=}C(CH_3)(COOCH_3) \rightarrow C_6H_5COOCH_2{-}\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}{-}$$

$$C_6H_5COOCH_2{-}\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}{-} + CH_2{=}CHOC_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5COOH_2{=}\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}\;{-}CH_2{-}\underset{OC_6H_5}{CH}{-}$$

т. е. объяснена природа некоторых радикалов, которые могут и не могут вовлекать простые виниловые эфиры в реакцию сополимеризации.

Переходим к изложению данных по взаимодействию метакриловой кислоты и винилфенилового эфира. Проведенные исследования показали, что в описанных ниже условиях протекает несколько конкурирующих реакций. В реакционной смеси кроме сополимеров найдены исходные мономеры, ацилаль и феноксиэтилиденметакрилат. В состав молекул сополимеров входят звенья: метакриловой кислоты, винилфенилового эфира и ацилаля.

Таким образом, одновременно с реакцией сополимеризации (схема 1) образуются ацилали (схема 2); эти ацилали могут участвовать в сополимеризации (схема 3); кроме того, винилалкиловые эфиры могут присоединяться к карбоксилу полимера метакриловой кислоты (схема 4):

$$-CH_2{-}\overset{CH_3}{\underset{COOH}{C}}{-}\;\;-\ldots-CH_2{-}\underset{OC_6H_5}{CH}{-}\ldots \quad \text{(схема 1)}$$

$$CH_2=C(CH_3)COOH + CH_2=CHOC_6H_5 \rightarrow CH_2=C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOCH(CH_3)OC_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{(схема 2)}$$

$$-CH_2-\underset{COOH}{\overset{CH_3}{C}}- \; -\ldots CH_2-\underset{OC_6H_5}{CH}-\ldots CH_2-\underset{COOCH(CH_3)OC_6H_5}{\overset{CH_3}{C}}- \qquad \text{(схема 3)}$$

$$-CH_2-\underset{COOH}{\overset{CH_3}{C}}- \; -\ldots + \underset{OC_6H_5}{CH_2=CH} \rightarrow -CH_2-\underset{COOCH(CH_3)OC_6H_5}{\overset{CH_3}{CH}}- \qquad \text{(схема 4)}$$

Выделенные сополимеры имеют небольшой молекулярный вес; например у сополимера, полученного в результате взаимодействия молярных соотношений исходных мономеров, молекулярный вес равен 2265. Выходы сополимеров получены низкие.

На основании всего сказанного следует, что при взаимодействии метакриловой кислоты и винилфенилового эфира имеют место такие же реакции, как и в случае взаимодействия метакриловой кислоты и винилалкиловых эфиров [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными продуктами для исследований являлись свежеперегнанные: метиловый эфир метакриловой кислоты с т. кип. 99,5—100°; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,936; метакриловая кислота — т. кип 160°; n_D^{20} 1,4313; d_4^{20} 1,0159; кислотное число 650 мг KOH; винилфениловый эфир, т. кип. 155°; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 0,9765. Перекись бензоила очищалась двухкратным переосаждением, ацетон с т. кип. 56,5°; n_D^{20} 1,3595; метанол с т. кип. 64—65°; n_D^{20} 1,3300; бензол с т. кип. 80—80,5°; n_D^{20} 1,5010.

Методика исследования

Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах, которые нагревались в термостате при температуре 60±1°. В реакцию брались исходные продукты в различных молярных соотношениях и 0,2% перекиси бензоила от суммарного веса мономеров. Процесс протекал непрерывно до получения твердых или высоковязких продуктов. После окончания процесса ампулы охлаждались при 0°. В этих же условиях с перекисью бензоила ставились контрольные опыты раздельной полимеризации метакриловой кислоты, ее метилового эфира, винилфенилового эфира. Твердые продукты реакции очищались многократным растворением и осаждением до получения отрицательной реакции на кратную связь. Затем полимеры и сополимеры сушились до постоянного веса. Сополимеры не подвергались селективному переосаждению, так как не найден полимер метилового эфира метакриловой кислоты. Сополимеры анализировались на C и H. На основании полученных данных рассчитывался состав сополимеров. Кроме того, определялись их плавкость и вязкость [11]. Растворы, полученные после осаждения сополимеров, анализировались на содержание метил-

метакрилата, а для выделения винилфенилового эфира производилась разгонка: часть раствора выпаривалась (под вакуумом) для установления возможного наличия полимеров, растворившихся в смеси осадителя и растворителя.

Ниже приводятся некоторые данные исследований по полимеризации и сополимеризации различных молярных соотношений метилового эфира метакриловой кислоты и винилфенилового эфира. Кроме того, метиловый эфир метакриловой кислоты и винилфениловый эфир раздельно обрабатывались в тех же условиях, что и их смеси. Метилметакрилат заполимеризовывался. Винилфениловый эфир не заполимеризовывался и исходный эфир был собран после разгонки.

Сополимеризация $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$ и $CH_2 = CHOC_6H_5$ (молярные соотношения 1:1). Для сополимеризации взято 11,4 г метилового эфира метакриловой кислоты и 13,6 г винилфенилового эфира. Смесь исходных мономеров нагревалась в течение 40 час. Продукты реакции имели вязкую консистенцию. Условия сополимеризации и способ очистки приведены выше. Сополимер растворяется в смеси бутанола и винилфенилового эфира (соотношение 1:1), чистый полимер метилметакрилата в этой смеси не растворяется. Сополимер очищался до полного удаления мономеров (проба с бромной водой), затем сушился до постоянного веса при 30—35° (4 мм). Сополимеры анализировались на С и Н. Сополимер при нагревании не разлагался, а плавился. Выходы, состав и вязкости сополимеров приведены в таблице.

Раствор, полученный после осаждения сополимера, анализировался на содержание метилметакрилата (омылением), а остаток от анализа разгонялся. В результате разгонок выделено вещество с т. кип. 154,5°; n_D^{20}— 1,5220; d_4^{20} 0,9672, что соответствует показателям винилфенилового эфира.

Кроме того, проведена сополимеризация метилового эфира метакриловой кислоты и винилфенилового эфира в тех же услоиях, как описано выше, при молярном соотношении 3 : 1. Полученный сополимер по свойствам приближался к вышеописанному. Выход и состав сополимера приведены в таблице.

Сополимеризация $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$ и $CH_2 = CHOC_6H_5$ (молярное соотношение 1 : 3) проводилась в тех же условиях, как описано выше. После нагревания в течение 40 час. продукт реакции представлял слегка окрашенную жидкость. Предварительная проба на осаждение полимера из этой жидкости путем добавления метанола и воды не дала результатов, поэтому жидкость была разогнана. Разгонка велась при 75—80° (35 мм) с гидрохиноном. В результате разгонки собрано 0,95 г вещества в охлаждаемой ловушке, 12,5 г — в приемной колбе и в перегонной колбе осталась вязкая жидкость в количестве 10,85 г. Вещество в ловушке имело n_D^{20} 1,4165, близкое к метилметакрилату; погон в приемной колбе имел n_D^{20} 1,5220, что соответствует винилфениловому эфиру. Вязкая жидкость в перегонной колбе была растворена в ацетоне; при добавлении метанола в раствор выпал осадок. Осадок очищен от мономеров, высушен до постоянного веса и произведен элементарный анализ.

Определен молекулярный вес криоскопическим методом: M = 1563,4; 1662,5. Определенные молекулярный вес и относительная вязкость позволили вычислить величину константы K_m, которая оказалась равной $0{,}62 \cdot 10^{-4}$.

Переходим к изложению экспериментальных данных по изучению сополимеризации метакриловой кислоты и винилфенилового эфира.

Сополимеризация $CH_2 = C(CH_3)COOH$ и $CH_2 = CHOC_6H_5$ (молярные соотношения 3 : 1). Для реакции взято 17,1 г метакриловой кислоты и 7,9 г винилфенилового эфира, 0,05 г перекиси

бензоила. Условия реакции описаны выше. После нагревания в течение 60 час. содержимое ампулы внешне не изменилось, т. е. осталось жидкостью. Пробы жидкости смешивались с метанолом, бензолом, бензином, серным эфиром, однако выпадения осадка и образования мути не наблюдалось. Жидкость разогнана под вакуумом с гидрохиноном. При 75—80° (35 мм) была отогнана жидкость в количестве 17 г, состоящая из 12,5 г метакриловой кислоты и 4, 5 г винилфенилового эфира. В перегонной колбе осталась вязкая жидкость в количестве 7,8 г. Последняя была растворена в смеси 95%-ного ацетона и 5%-ного метанола. Осаждение полимера велось бензином (погон при 70—80°). Дальше полимер обрабатывался согласно методике. Выход сополимера 2,5 г. Элементарный анализ его следующий: % C 66,19; 66,00; H 7,33; 7,32, что соответствует содержанию в молекуле 57,88% звеньев метакриловой кислоты и 42,12% звеньев винилфенилового эфира. Процентное содержание в молях соответственно 62,2 и 37,8. Сополимер анализировался на содержание карбоксильных групп методом титрования. Определено в сополимере 57,19% метакриловой кислоты, что дает хорошее совпадение с расчетными данными, полученными на основании элементарного анализа. В сополимере определен уксусный альдегид, который пересчитан на винилфениловый эфир; получено последнего 5,13%.

Раствор, полученный после осаждения сополимера, выпарен под вакуумом; после испарения растворителей осталась жидкость в количестве 1,35 г, которая после разгонки имела n_D^{20} 1,5028 и была феноксиэтилиденметакрилатом [12].

Сополимеризация $CH_2 = C(CH_3)COOH$ и $CH_2 = CHOC_6H_5$ (молярные соотношения 1 : 1). 10,38 г метакриловой кислоты, 14,56 г винилфенилового эфира и 0,05 г перекиси бензоила смешивались вместе. Условия реакции описаны выше. Реакционная смесь содержала полимер (проба на осаждение бензином), который осажден бензином и промыт метанолом Полимер высушен до постоянного веса. Элементарный анализ его следующий (в %): C 69,49; 69,40; H 6,94; 6,93, что соответствует сополимеру, содержащему 42 вес. % метакриловой кислоты и 58 вес.% винилфенилового эфира. Сополимер был проанализирован на содержание уксусного альдегида, однако такового не обнаружено. Отсюда следует, что в цепи молекулы отсутствуют ацилальные группировки. Молекулярный вес сополимера определен криоскопическим методом и равен 2265.

Сополимеризация $CH_2 = C(CH_3)COOH$ и $CH_2 = CHOC_6H_5$ (молярные соотношения 1 : 3) 4,75 г метакриловой кислоты, 20,25 г винилфенилового эфира и 0,05 г перекиси бензоила нагревались вместе в течение 60 час. После окончания нагревания производилась разгонка с гидрохиноном (проба на полимер с метанолом, бензином осадка не дала). При 75° (30 мм) собрано винилфенилового эфира 12,15 г. Остаток в перегонной колбе был растворен в ацетоне и осажден бензином (перегнан при 70—80°). Выделен полимер. Выход полимера после очистки и сушки составлял 3,5 г. Элементарный анализ сополимера следующий (в %): C 67,04; 67,07; H 6,81; 6,83.

На основании элементарного анализа рассчитан состав сополимера: содержание в молекуле звеньев метакриловой кислоты равняется 53,5%, звеньев винилфенилового эфира 46,5%. Методом титрования определено в сополимере звеньев метакриловой кислоты — 52,03%. В сополимере определен уксусный альдегид, который пересчитан на винилфениловый эфир, получено последнего — 10,26%.

Раствор, полученный после осаждения и очистки сополимера, был выпарен и разогнан; из раствора выделено 2,76 г феноксиэтилиденметакрилата с n_D^{20} 1,5034.

ВЫВОДЫ

1. Получены сополимеры метакриловой кислоты, ее метилового эфира и винилфенилового эфира.

2. Установлено, что состав сополимеров зависит от концентрации винилфенилового эфира в реакционной среде.

3. Показано, что одновременно с реакцией сополимеризации протекают побочные реакции с образованием ацилалей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № [illegible]
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов. Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 323.
3. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 484.
4. М. Ф. Шостаковский. Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1949, стр. 84.
5. S. E. Schildknecht a. oth., Ind. Eng. Chem. 41, 2891 (1949).
6. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева и В. А. Нетерман, ЖОХ, 1, 54 (1953).
7. Вальтер Хюккель. Теоретич. основы органической химии, I, ОНТИ, 1935, стр. [illegible]
8. Б. Н. Рутовский, В. П. Паршина, ЖПХ 7, [illegible] (194[illegible]); Б. Н. Рутовский, Н. И. Якобсон, ЖПХ 14, 528 (1941); И. П. Лосев и С. М. Жигутина, Труды 1 и 2 конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 23; С. Н. Ушаков, П. А. Матузов, ЖПХ 17, [illegible] (1944); Д. А. Кардашев, Н. С. Лизунов, В. П. Нуждина, ЖХП, № 2, 5 (1945); И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951, стр. 356; F. M. Lewis a. oth., J. Am. Chem. Soc. 70, 4, 1519 (1948); F. Mayo a. oth., J. Am. Chem. Soc. 70, 4, 1523 (1948); там же, стр. 1529, 1527, 1537.
9. М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 456.
10. М. Ф. Шостаковский. Простые виниловые эфиры. Изд. АН СССР, стр. 84.
11. А. Вайсбергер. Физические методы органической химии, т. I, 1950.
12. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Я. Л. Раскин, Л. Е. Остроумова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 3, 471.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ШИХИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТИЧНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ

СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ МЕТИЛ-, ЭТИЛ-, ИЗОПРОПИЛ- И БУТИЛДИМЕТИЛВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

А. Е. Фаворский и его школа [1] разработали условия синтеза замещенных аллиловых спиртов по следующей схеме:

$$\underset{R}{\overset{R'}{>}}C\underset{C\equiv CH}{\overset{OH}{<}} \xrightarrow{H_2} \underset{R}{\overset{R'}{>}}C\underset{CH=CH_2}{\overset{OH}{<}}$$

Эти соединения являются ценным исходным сырьем в синтетической органической химии [2].

Авторами настоящего исследования поставлена цель синтезировать замещенные аллиловые ацетали на основе замещенных аллиловых спиртов и винилалкиловых эфиров по следующей схеме:

$$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C\underset{CH=CH_2}{\overset{OH}{<}} + CH_2=CH-O-R \rightarrow CH_3-CH\underset{OC(CH_3)_2-CH=CH_2,}{\overset{OR}{<}}$$

где $R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7 (изо) и C_4H_9.

Ацетали этого ряда представляют большой интерес и являются почти не изученными соединениями.

В предыдущей нашей работе [3] показано, что при взаимодействии диметилацетиленилкарбинола с винилэтиловым эфиром наблюдается диспропорционирование несимметричного ацетиленового ацеталя по следующей схеме:

$$2CH_3-CH\underset{OC(CH_3)_2-C\equiv CH}{\overset{OC_2H_5}{<}} \rightarrow CH_3-CH\underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{<}} + CH_3-CH\underset{OC(CH_3)_2-C\equiv CH}{\overset{OC(CH_3)_2-C\equiv CH}{<}}$$

В данном исследовании проведено сравнительное изучение свойств ацетиленовых и соответствующих замещенных аллиловых ацеталей. Синтез тех (V) и других (VI) ацеталей основан на взаимодействии диметил-

ацетиленилкарбинола и диметилвинилкарбинола с винилалкиловыми эфирами по схеме:

$$(CH_3)_2C(OH)-C\equiv CH + CH_2=CH-O-R \rightarrow CH_3-CH\langle^{OR}_{OC(CH_3)_2-C\equiv CH} \quad (V)$$

$$\downarrow H_2$$

$$(CH_3)_2C(OH)-CH=CH_2 + CH_2=CH-O-R \rightarrow CH_3-CH\langle^{OR}_{OC(CH_3)_2-CH=CH_2} \quad (VI)$$

Получение указанных ацеталей проводилось каталитическим путем в условиях, описанных в предыдущей работе [3]. Этот интересный переход от ацетиленовых ацеталей к соответствующим замещенным аллиловым и исследование их свойств позволяет изучить стойкость и реакционную способность этих соединений.

Аналогичные исследования проведены одним из нас [4] на примере ацетиленовых и соответствующих замещенных аллиловых формалей. При этом было установлено, что замещенные аллиловые формали (VII) являются более устойчивыми, чем ацетиленовые (VIII):

$$CH_2\langle^{OR}_{OC(CH_3)_2-CH=CH_2}; \quad (VII) \qquad CH_2\langle^{OR}_{OC(CH_3)_2-C\equiv CH} \quad (VIII)$$

В конечном итоге интересно было проверить и расширить общие представления о свойствах ацетиленовых замещенных аллиловых ацеталей и также соответствующих им формалей.

Таким образом, в итоге проделанной работы установлено, что замещенные аллиловые ацетали являются более устойчивыми, чем соответствующие ацетиленовые ацетали. Строение полученных ацеталей доказано гидролитическим расщеплением их на исходные компоненты по схеме

$$CH_3-CH\langle^{OR}_{OC(CH_3)_2-CH=CH_2} + HOH \rightarrow CH_3-C\langle^{O}_{H} + ROH + (CH_3)_2C(OH)-CH=CH_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

При синтезе были использованы следующие исходные продукты: диметилвинилкарбинол с т. кип. 98—99°; n_D^{20} 1,4140; d_4^{20} 0,8246; винилметиловый эфир с т. кип. 5,5°; n_D^{0} 1,3730; d_4^{0} 0,7725; винилэтиловый эфир с т. кип 36°; n_D^{20} 1,3779; d_4^{20} 0,7531; винилизопропиловый эфир с т. кип. 55°; n_D^{20} 1,3862; d_4^{20} 0,7520; винилбутиловый эфир с т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4026; d_4^{20} 0,7792.

…имала участие старший лаборант З. С. Волкова.

1. Синтез метилдиметилвинилацеталя (I)

$$CH_3-CH\left\langle\begin{array}{l}OCH_3\\ OC(CH_3)_2-CH=CH_2\end{array}\right.$$

В ампулу, охлажденную до —12—14°, помещено 21,5 г. (0,25 г-мол) диметилвинилкарбинола, 16 г (0,277 г-мол) винилметилового эфира и запаянный капилляр с 0,016 мг 30%-ной соляной кислоты. Запаяв ампулу встряхиванием ее содержимого, разбиваем капилляр. После этого ампула нагревалась в термостате при 65° в течение 9,5 час. На следующий день ампула охлаждалась до —10°, вскрывалась, содержимое ее нейтрализовалось прокаленным поташом и подвергалось перегонке. Легкая фракция улавливалась в охлажденной до —10—14° ловушке; при этом были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 27° (9—10 мм); 3,2 г; n_D^{20} 1,4122

Фр. II, т. кип. 28—29° (9—10 мм); 132—133° (760 мм); 28 г; n_D^{20} 1,4130 (выход 78,00%).

В ловушке собрано 2,7 г винилметилового эфира со следами диметилвинилкарбинола.

Исследование фракции II. Фракция II имела: d_4^{20} 0,8601 n_D^{20} 1,4130; найдено MR 41,75; вычислено для $C_8H_{16}OF$ MR 41,963; найдено M 138,8; 132,5; вычислено M 144.

Найдено %: C 66,73; 66,98; H 11,09, 11,18
$C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: C 66,66; H 11,11

Приведенные данные соответствуют метилдиметилвинилацеталю (I), который представляет собой бесцветную жидкость с эфирным запахом. Содержание ацетальдегида в ацетале определялось бисульфитным методом.

Найдено ацетальдегида 94,02 и 93,8% от теорет.

Винилметиловый эфир был синтезирован П. В. Тюпаевым, за что выражаем ему благодарность.

2. Синтез этилдиметилвинилацеталя (II)

$$CH_3-CH\left\langle\begin{array}{l}OC_2H_5\\ OC(CH_3)_2-CH=CH_2\end{array}\right.$$

К смеси 43 г (0,5 г-мол) диметилвинилкарбинола и 36 г (0,5 г-мол) винилэтилового эфира при комнатной температуре и при постоянном перемешивании добавлялось 0,012 мл 30%-ной соляной кислоты (при этом температура реакционной смеси поднялась до 52°), после чего смесь была оставлена на ночь. На следующий день реакционная смесь сушилась поташом и отфильтрованный продукт (79,0 г) подвергался перегонке. Летучие продукты улавливаются охлажденной до —15—16° ловушкой.

Фр. I, т. кип. 21—26° (11—12 мм); 2,2 г; n_D^{20} 1,4152

Фр. II, т. кип. 40—41° (11—12 мм); 146—147° (760 мм); 65 г; n_D^{20} 1,4119 (выход 82,82%)

Остаток —1,4 г.

В ловушке в основном был собран непрореагировавший винилэтиловый эфир со следами диметилвинилкарбинола в количестве 8,0 г.

Исследование фракции II. Фракция с т. кип. 40—41° имела: d_4^{20} 0,8502; n_D^{20} 1,4119; найдено *MR* 46,22; вычислено для $C_9H_{18}O_2F$ *MR* 46,581; найдено *M* 149,0; 147,3; вычислено *M* 158.

Найдено %: C 68,32, 68,30, H 11,97, 11,89
$C_9H_{18}O_2$. Вычислено %: C 68,35, H 11,39

Содержание ацетальдегида в ацетале определялось также бисульфитным методом.

Найдено ацетальдегида 97,98 и 97,43% от теорет.

Приведенные данные отвечают этилдиметилвинилацеталю (II).

3. Синтез изопропилдиметилвинилацеталя (III)

```
              OC3H7 (изо)
             /
CH3— CH
             \
              OC — CH = CH2
             /  \
          CH3   CH3
```

Синтез проводился точно так же и в таких же соотношениях исходных продуктов, как и в предыдущем синтезе (II). После добавления 0,012 мл соляной кислоты температура смеси поднялась до 62°. После соответствующей обработки и перегонки по вышеуказанной методике получено 68 г продукта с т. кип. 45—46° (10—11 мм) и 156—157° (760 мм) со следующими константами: d_4^{20} 0,8422; n_D^{20} 1,4126; найдено *MR* 50,88; вычислено для $C_{10}H_{20}O_2F$ *MR* 51,199; найдено *M* 163,50; 164,7; вычислено *M* 172,0

Найдено %: C 69,96; 69,76; H 11,30; 11,48
$C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 69,76; H 11,62
Найдено ацетальдегида 95,26 и 97,98% от теорет.

Приведенные данные отвечают изопропилдиметилвинилацеталю (III), выход его составляет 79,06% от теоретич.

4. Синтез бутилдиметилвинилацеталя (IV)

При постоянном перемешивании к смеси 21,5 г (0,25 г-мол) диметилвинилкарбинола и 25 г (0,25 г-мол) винилбутилового эфира добавлялось 0,012 мл соляной кислоты. При этом температура в смеси поднялась до 70°. После обработки и перегонки по вышеуказанной методике получено 38,5 г продукта (выход 80,8%) с т. кип. 182—183°; d_4^{20} 0,8396; n_D^{20} 1,4148; найдено *MR* 55,46; вычислено для $C_{11}H_{22}O_2F$ *MR* 55,817; найдено *M* 180,0; 179,1; вычислено *M* 186.

Найдено %: C 70,98; 71,00; H 11,01; 10,97
$C_{11}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 70,96; H 11,18

Найдено ацетальдегида 99,80; 96,93% от теорет.

Полученные константы отвечают бутилдиметилвинилацеталю. Следует отметить, что полученные все четыре замещенные аллиловые ацетали стойкие, обладают своеобразным эфирным запахом и обесцвечивают слабый раствор $KMnO_4$ и бромную воду. Свойства полученных ацеталей изучаются.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены и охарактеризованы метил-, этил-, изопропил- и бутилдиметилвинилацетали.

2. Установлено, что по сравнению с ацетиленовыми ацеталями замещенные аллиловые ацетали более устойчивы.

3. Строение замещенных аллиловых ацеталей доказано гидролитическим расщеплением их на исходные компоненты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Лебедева, ЖОХ 18, 1161 (1948); 19, 69 (1949); А. И. Фаворская, ЖОХ 18, 52 (1948); И. А. Шихиев, ЖОХ 16, 657 (1946).
2. А. Е. Фаворский и А. И. Лебедева, ЖОХ 8, 879 (1938); И. Ставицкий и О. Никольская, Сб. статей СК 1938, стр. 108.
3. М. Ф. Шостаковский и Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 1061.
4. И. А. Шихиев, ЖОХ 20, 839 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. Е. НИКИТЕНКОВ

ДЕСТРУКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

В 1929 г. Гофман и Ланг [1] опубликовали краткое сообщение о проведенных ими опытах по деструктивному гидрированию толуола в отсутствие катализаторов в автоклаве при 470—485° и давлениях водорода до 200—250 атм. В этих условиях до 50% толуола превратилось в бензол; газообразные продукты реакции содержали, помимо водорода, метан и этан. В продуктах реакции было также установлено (в весьма небольших количествах) наличие дифенила, монометилдифенила и дитолила. Гидрирование толуола в метилциклогексан обнаружено не было. При опытах, проведенных в отсутствие водорода при 470°, авторы наблюдали образование в небольших количествах водорода и дитолила.

В 1938 г. Немцов [2] опубликовал результаты исследования гомогенного деструктивного гидрирования толуола под давлением водорода при температурах, близких к 500° (изученный интервал давлений в работе не указан). По данным Немцова, скорость реакции не зависит от наличия металлической насадки и в первом приближении может быть выражена уравнением для бимолекулярной реакции между толуолом и водородом. Константа бимолекулярной реакции K_2 удовлетворяет уравнению

$$\lg K_2 = 15{,}54 - \frac{66000}{4{,}57T},$$

где K_2 — выражено в л·мол$^{-1}$·мин$^{-1}$.

Расчет предэкспоненциального множителя по теории активных соударений привел автора к выводу, что каждое активное столкновение обуславливает превращение 60 молекул углеводорода. Однако Немцов считал маловероятным объяснение этого факта при помощи цепного механизма, протекающего за счет промежуточного образования атомов или свободных радикалов.

В настоящей работе исследовано гомогенное деструктивное гидрирование толуола при 455—490° и давлениях водорода до 1350 атм. На основании полученных данных предложена схема цепного механизма этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

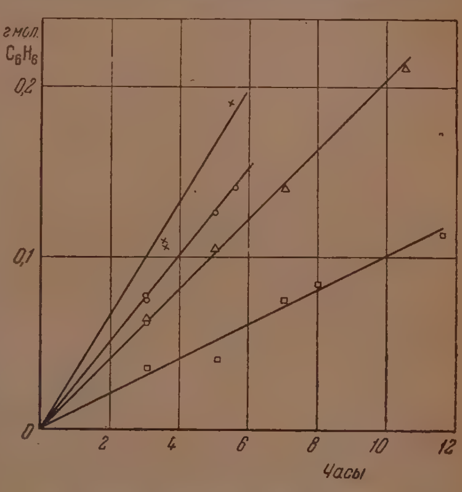
Аппаратура и методика исследования

Исследование проводилось в автоклаве из нержавеющей стали емкостью ~160 мл с гидравлическим затвором. В реактор загружали толуол и закрывали его затвором, после чего повышали в реакторе давление водорода при помощи мультипликатора, питаемого от баллона. Толуол был предварительно перегнан на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок и характеризовался следующими константами: т. кип. 110,4—110,6° (760 мм); n_D^{20} 1,4963. По литературным данным [3]:

т. кип. 110,626° (760 мм); n_D^{20} 1,49693. Начальное давление водорода в различных опытах составляло от 100 до 600 атм. Затем реактор помещали в электропечь и нагревали до требуемой температуры. Температура измерялась термопарой, помещенной в длинный футляр внутри реактора и пропущенной через гидравлический затвор. Температура поддерживалась постоянной в пределах ±2°. Реактор выдерживали при температуре опыта заданное время, после чего охлаждали водой. Рабочее давление составляло 280—1350 атм. По окончании опыта медленно снижали давление до атмосферного; жидкие продукты разгоняли на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. При начальных давлениях водорода в 100 и 250 атм (рабочее давление 280 и 650 атм) в жидких продуктах реакции содержались бензол и толуол, а также ~1% высококипящих компонентов; при большинстве опытов, проведенных под начальным давлением водорода в 450 и 600 атм (рабочее давление 1100 и 1350 атм), в продуктах реакции был обнаружен также метилциклогексан. После хроматографического выделения ароматических углеводородов из метилциклогексановой фракции и повторной ее ректификации был выделен чистый метилциклогексан (т. кип. 100,7—100,9° (760 мм); n_D^{20} 1,4229; d_4^{20} 0,7690; по литературным данным [3]: т. кип. 100,937° (760 мм); n_D^{20} 1,42305; d_4^{20} 0,76936).

Результаты исследования

а) Влияние продолжительности опыта и давления водорода на скорость реакции. Результаты исследования влияния продолжительности опыта и давления водорода на скорость реакции при 455° и постоянном количестве загруженного в реактор толуола (30 г) приведены в сводной табл. 1. Выход бензола при постоянном давлении водорода растет практически линейно с увеличением продолжительности опыта (фиг. 1). В последнем столбце табл. 1 приведены величины отношения скорости реакции к концентрации водорода (в час.$^{-1}$). Это отношение в пределах ошибок опыта остается постоянным для каждой серии опытов (при постоянном давлении), но уменьшается с повышением давления (концентрации) водорода. Таким образом, скорость реакции возрастает с повышением концентрации водорода, но не пропорционально ей, а несколько медленнее. Так, с увеличением концентрации водорода в 3,8 раза скорость реакции возрастает приблизительно в 2,5 раза.



Деструктивное гидрирование толуола при 455° под давлением: □ — 280 атм; △ — 650 атм; ○ — 1100 атм; × — 1350 атм

Из данных табл. 1 следует, что гомогенное деструктивное гидрирование толуола не является бимолекулярной реакцией, при которой скорость должна была бы быть пропорциональной концентрации толуола и водорода.

б) Влияние начальной концентрации толуола на скорость реакции. Для установления зависимости скорости реакции от концентрации толуола были проведены опыты при 455° с различными начальными загрузками толуола (20, 30 и 40 г). При этом концентрация водорода изменялась не

Таблица 1

Деструктивное гидрирование толуола при 455° и различных давлениях водорода

P_{H_2} атм. (рабочее)	Время в час.	Выход бензола		Количество водорода в г-мол			$\frac{\text{г-мол. } C_6H_6}{\text{г-мол. } H_2 \cdot \text{т}}$, час$^{-1}$ (среднее)
		в мол. %	в г-мол	начальное	конечное*	среднее	
280	3	10,7	0,0349	0,557	0,522	0,539	0,0215
280	5	12,6	0,0409	0,557	0,516	0,536	0,0153
290	7	23,3	0,0761	0,585	0,509	0,547	0,0199
290	8	26,0	0,0845	0,585	0,500	0,542	0,0195
280	11,6	34,9	0,114	0,557	0,443	0,500	0,0196
650	3**	19,8	0,0645	1,290	1,226	1,258	0,0171
То же	5	32,6	0,106	1,290	1,184	1,237	0,0171
»	7	43,5	0,142	1,290	1,148	1,219	0,0166
»	10,5	65,1	0,212	1,290	1,078	1,184	0,0170
1100	3	23,2	0,0755	2,110	2,035	2,073	0,0122
То же	3	24,1	0,0787	2,110	2,031	2,070	0,0127
»	3	19,2	0,0625	2,110	2,048	2,079	0,0101
»	5	38,5	0,126	2,110	1,984	2,047	0,0123
»	5,5	43,6	0,142	2,110	1,968	2,039	0,0126
1350	3,5	33,4	0,109	2,690	2,581	2,635	0,0118
То же	3,5	32,5	0,106	2,690	2,584	2,637	0,0114
»	5,5	58,4	0,191	2,690	2,409	2,595	0,0134

* Рассчитано по выходу бензола.
** Среднее из четырех опытов.

Таблица 2

Деструктивное гидрирование толуола при 455° и различных начальных концентрациях толуола

P_{H_2} в атм (рабочее)	Время в час.	Загрузка толуола в г	Выход бензола		Колич. водорода в г-мол.			$\frac{\text{г-мол. } C_6H_6}{\text{г-мол. } H_2 \cdot \text{т}}$, час$^{-1}$ (среднее)
			в мол. %	в г-мол.	начальное	конечное	среднее	
270	8,5	20	31,2	0,0678	0,612	0,544	0,578	0,0138
290	8	30	26,0	0,0845	0,585	0,500	0,542	0,0195
290	8,5	40	26,6	0,0851	0,500	0,415	0,458	0,0219
640	5	20	43,5	0,0945	1,420	1,336	1,373	0,0138
650	5	30	32,6	0,106	1,290	1,184	1,237	0,0171
650	5	40	25,2	0,110	1,162	1,052	1,108	0,0198

более чем на 10% от средней величины. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что скорость реакции возрастает с увеличением концентрации толуола; приведенные в последнем столбце данные свидетельствуют, однако, о том, что не наблюдается прямой пропорциональности между концентрацией (загрузкой) толуола и скоростью реакции. Увели-

ение загрузки толуола вдвое в одной серии опытов ускоряло реакцию в ,58 раза, во второй серии — в 1,44 раза, а в среднем — в полтора раза; ледовательно, скорость реакции приблизительно пропорциональна квад- атному корню концентрации толуола. Этот эффект не мог быть отмечен ри рассмотрении данных табл. 1 ввиду относительно небольших изме- ений средних концентраций толуола в процессе большинства проведен- ых опытов каждой серии.

в) Исследование влияния отношения поверхности к объему (S/V) а скорость реакции. Представлялось целесообразным проверить имею- иеся данные о гомогенности изученного нами процесса. С этой целью ыли проведены опыты с добавлением в реактор стружки из той же нержа- еющей стали. Площадь поверхности стружки, оцененная измерением араметров ста ее отрезков, составляла ~18 см²/г. Площадь внутренней оверхности реактора равнялась ~260 см².

Ниже приведены результаты исследования при 464°, начальном дав- ении водорода 250 атм и продолжительности опытов 4,25 часа:

S см²	260	400	900
S/V см⁻¹	1,6	2,5	5,6
Выход C_6H_6, мол. % к загруж. C_7H_8	46,8	44,8	52,6

Из этих результатов можно заключить, что величина поверхности отношение ее к объему не оказывают существенного влияния на скорость еакции. Некоторое увеличение выхода бензола при $S/V = 5{,}6$ почти не ыходит за пределы ошибки опыта.

г) Влияние температуры на скорость реакции. Результаты опытов, роведенных при 490° и загрузке толуола 30 г, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Деструктивное гидрирование толуола при 490°

(Рабочее давление 670 атм)

τ время в час.	Выход бензола		Количество водорода в г-мол.			$\frac{\text{г-мол. } C_6H_6}{\text{г-мол. } H_2\,\tau}$, час⁻¹ (среднее)
	в мол. %	в г-мол.	начальное	конечное	среднее	
1	36,1	0,118	1,290	1,172	1,231	0,0958
1,5	50,1	0,163	1,290	1,127	1,209	0,0902
2	61,2	0,200	1,290	1,090	1,190	0,0840

Сопоставление данных табл. 1 и 3 показывает, что повышение темпе- атуры с 455 до 490° приводит к весьма значительному увеличению ско- ости реакции. Определение энергии активации в настоящей работе не роводилось.

д) Исследование высококипящих продуктов реакции. Представляло нтерес исследовать высококипящие продукты реакции, строение которых озволило бы получить представление о радикалах, образующихся в роцессе деструктивного гидрирования толуола. Исследование высококипя- их остатков после ректификации продуктов реакции позволило устано- ить наличие дифенила и дитолила.

Выделенный дифенил характеризовался т. пл. 68,5—70° (по лит. дан- ым 70,0°). Смешанная проба с чистым дифенилом не изменила темпера- уры плавления.

Результаты анализа:

Найдено %: C 93,29; H 6,73

$C_{12}H_{10}$. Вычислено %: C 93,46; H 6,54

Дитолил был выделен при разгонке высококипящего остатка (фр. 277—280° при 760 мм); n_D^{20} 1,6003; d_4^{20} 1,0125.

Результаты анализа:

Найдено %: C 92,35; 92,41; H 7,64; 7,52

$C_{14}H_{14}$. Вычислено %: C 92,26; H 7,74

Окислением дитолила хромовой смесью была получена терефталевая кислота, идентифицированная по ее диметиловому эфиру — т. пл. эфира 138—139,5° (по лит. данным 140°).

Анализ эфира:

Найдено %: C 61,65; H 5,25

$C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: C 61,85; H 5,19

В продуктах реакции не был идентифицирован дибензил. Мы поставили специальный опыт для выяснения причин отсутствия дибензила в продуктах реакции. 5 г дибензила были растворены в 30 г бензола и подвергнуты воздействию высокого давления (рабочее давление 580—560 атм) при 460° в течение 5 час. В продуктах реакции было найдено всего 1,34 г дибензила. Таким образом, в условиях наших опытов дибензил подвергается значительному деструктивному гидрированию, что и может объяснить его отсутствие в заметных количествах в продуктах реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

а) Термический распад толуола в отсутствие водорода. В 1948 г. Шварц [4] изучал начальный период термического распада толуола (от 0,01 до 1% распада) в вакууме при температурах 738—864°, продувая пары толуола через нагретую кварцевую трубку и охлаждая продукты реакции. Газообразные продукты реакции состояли на 59—62% из водорода и на 38—41% — из метана. Жидкие продукты реакции содержали бензол и дибензил (1 моль дибензила на 1 моль образовавшегося газа). Автор пришел к заключению, что реакция протекает в следующие стадии:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1} C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{H}$$

$$C_6H_5CH_3 + \dot{H} \xrightarrow{2} C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2$$

$$C_6H_5CH_3 + \dot{H} \xrightarrow{3'} C_6H_6 + \dot{C}H_3$$

или

$$C_6H_5CH_3 + \dot{H} \xrightarrow{3''} C_6\dot{H}_5 + CH_4$$

$$\dot{C}H_3 + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{4'} CH_4 + C_6H_5\dot{C}H_2$$

или

$$C_6\dot{H}_5 + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{4''} C_6H_6 + C_6H_5\dot{C}H_2$$

$$2C_6H_5\dot{C}H_2 \xrightarrow{5} C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$$

Предположение о разрыве C — C-связи

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6\dot{H}_5 + \dot{C}H_3,$$

как начальной стадии реакции, опровергалось данными о составе газообразных продуктов реакции (60% водорода), в то время как предложен-

ная автором схема удовлетворительно объясняла образование перечисленных соединений и количество образующегося дибензила. В продуктах реакции дитолил не был обнаружен.

Как уже указывалось выше, Гофман и Ланг [1], проводя опыты по термическому распаду толуола в автоклаве при 470°, обнаружили в продуктах реакции не дибензил, а дитолил. В настоящей работе нами также был найден дитолил в продуктах термического распада толуола при 480°. Отсутствие дибензила может быть объяснено его термической неустойчивостью.

Большой интерес представляет образование дитолила при термическом распаде толуола. Отрыв атома водорода от бензольного ядра по реакции

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1'} H^{\cdot} + C_6H_4CH_3^{\cdot}$$

в условиях наших опытов представляется маловероятным, хотя исключить такую возможность полностью нельзя. Нам представляется, однако, что образование дитолила может быть объяснено и на основе дополнения схемы Шварца следующими реакциями:

$$C_6H_5CH_3 + H^{\cdot} \xrightarrow{3'''} H_2 + C_6H_4CH_3^{\cdot}$$

$$C_6H_4CH_3^{\cdot} + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{4'''} C_6H_5CH_3 + C_6H_5CH_2^{\cdot}$$

$$2C_6H_4CH_3^{\cdot} \xrightarrow{6} CH_3C_6H_4C_6H_4CH_3$$

Отсутствие дитолила в продуктах опытов Шварца может быть объяснено тем, что скорость реакции 3''' в вакууме была очень мала. Осуществление распада толуола проводилось нами при значительно меньших температурах, чем в опытах Шварца, однако продолжительность опытов составляла 7 час. вместо времени контакта 0,3—0,9 сек. у Шварца, т. е. было в 100 тысяч раз больше; давление толуола в наших опытах составляло 325—370 атм вместо 3—14 мм рт. ст., т. е. было также в десятки тысяч раз больше, что, конечно, существенно для скорости реакции 3'''.

Реакции 3', 3'' и 3''', если они в действительности имеют место, представляют весьма интересный тип радикальных реакций. В последние годы были получены данные, свидетельствующие о значительной вероятности протекания реакций подобного типа. Исследуя механизм фотолиза диацетила, Блэкет и Белл [5] пришли к предположению о протекании реакции

$$CH_3^{\cdot} + CH_3COCOCH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3CO^{\cdot}$$

Гомер и Нойес [6] изучали фотохимический распад $Hg(CH_3)_2$ и пришли к заключению о наличии реакции

$$CH_3^{\cdot} + Hg(CH_3)_2 \rightarrow C_2H_6 + Hg + CH_3^{\cdot}$$

или

$$CH_3^{\cdot} + Hg(CH_3)_2 \rightarrow \text{A (нестабильный комплекс)}$$

$$CH_3^{\cdot} + A \rightarrow C_2H_6 + Hg + 2CH_3^{\cdot} \quad [\text{или } CH_3^{\cdot} + HgCH_3^{\cdot} \text{ или } Hg(CH_3)_2].$$

Анализируя перечисленные выше данные, Дарвент [7] высказал предположение, что реакции рассмотренного типа представляют собой присоединение атома или радикала к молекуле с образованием нестабильного свободного радикала, который затем распадается, например

$$CH_3^{\cdot} + CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle \dot{O}}{\|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3CO^{\cdot}$$

Если принять этот принцип, то при распаде толуола могли бы иметь место реакции 3′, 3″ и 3‴ (повидимому, в зависимости от места атаки атома H).

Применение изложенных выше представлений позволяет дать схему цепного механизма деструктивного гидрирования толуола, удовлетворительно отвечающую полученным нами данным о кинетике этой реакции.

б) Деструктивное гидрирование толуола. Если принять изложенную схему реакции термического распада толуола, то становится очевидным, что в присутствии водорода под давлением должны протекать процессы взаимодействия радикалов, образующихся при термическом распаде, с молекулярным водородом (а также с молекулами толуола и продуктов реакции). Взаимодействие с молекулами H_2 приведет к образованию атомарного водорода и, тем самым, к развитию цепной реакции.

Напишем вероятную схему механизма реакции деструктивного гидрирования толуола:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1} C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{H} \qquad \text{зарождение цепи*}$$

$$\dot{H} + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{2} C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2$$

$$\xrightarrow{3} C_6H_4\dot{C}H_3 + H_2$$

$$\xrightarrow{4} C_6H_6 + \dot{C}H_3$$

$$\xrightarrow{5} C_6\dot{H}_5 + CH_4$$

$$H_2 + C_6H_5\dot{C}H_2 \xrightarrow{6} C_6H_5CH_3 + \dot{H}$$

$$H_2 + C_6H_4\dot{C}H_3 \xrightarrow{7} C_6H_5CH_3 + \dot{H}$$

$$H_2 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{8} CH_4 + \dot{H}$$

$$H_2 + C_6\dot{H}_5 \xrightarrow{9} C_6H_6 + \dot{H}$$

$$C_6H_5CH_3 + C_6H_4\dot{C}H_3 \xrightarrow{10} C_6H_5\dot{C}H_2 + C_6H_5CH_3$$

$$C_6H_5CH_3 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{11} C_6H_5\dot{C}H_2 + CH_4$$

$$C_6H_5CH_3 + C_6\dot{H}_5 \xrightarrow{12} C_6H_5\dot{C}H_2 + C_6H_6$$

$$\dot{H} + CH_4 \xrightarrow{13} \dot{C}H_3 + H_2$$

$$\dot{H} + C_6H_6 \xrightarrow{14} C_6\dot{H}_5 + H_2$$

$$\left.\begin{aligned} 2C_6\dot{H}_5 &\xrightarrow{15} (C_6H_5)_2 \\ 2C_6H_5\dot{C}H_2 &\xrightarrow{16} (C_6H_5CH_2)_2 \\ 2C_6H_4\dot{C}H_3 &\xrightarrow{17} (C_6H_4CH_3)_2 \\ 2\dot{C}H_3 &\xrightarrow{18} C_2H_6 \end{aligned}\right\} \quad \text{Обрыв цепи}$$

---

* Можно было бы написать также: $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{1'} C_6H_5\dot{C}H_3 + \dot{H}$ (см. выше).

Можно было бы написать и реакции «перекрестного» обрыва с образованием этилбензола, ксилола, метилдифенила, дифенилметана и других продуктов *. Нами обнаружено протекание реакций 15 и 17; Гофман и Ланг [1], анализируя продукты реакции, нашли этан (реакция 18) и метилдифенил; что касается дибензила, то нами было показано (см. выше), что он в условиях наших опытов подвергается деструктивной гидрогенизации.

Предположим, что преимущественный обрыв цепей при гомогенном деструктивном гидрировании толуола осуществляется на толильных радикалах по реакции 17.

В стационарных условиях при значительной длине цепи:

$$\frac{d\,(C_6H_4CH_3)}{d\tau} = K_3\,(H)\,(C_6H_5CH_3) - K_7\,(H_2)\,(C_6H_4CH_3) - K_{10}\,(C_6H_5CH_3)\cdot(C_6H_4CH_3) = 0$$

Отсюда

$$(C_6H_4CH_3) = \frac{K_3\,(H)\,(C_6H_5CH_3)}{(H_2)\left[K_7 + K_{10}\,\frac{(C_6H_5CH_3)}{(H_2)}\right]}. \qquad (1)$$

Из баланса зарождений и обрывов

$$K_1\,(C_6H_5CH_3) = K_{17}\,(C_6H_4CH_3)^2 \qquad (2)$$

находим, с учетом (1):

$$(H) = \sqrt{\frac{K_1}{K_{17}}}\cdot\frac{K_7 + K_{10}\,\frac{(C_6H_5CH_3)}{(H_2)}}{K_3}\cdot\frac{(H_2)}{\sqrt{(C_6H_5CH_3)}}. \qquad (3)$$

Напишем выражение для скорости реакции

$$w = (K_4 + K_5)\,(H)\,(C_6H_5CH_3) \qquad (4)$$

или

$$w = \sqrt{\frac{K_1}{K_{17}}}\cdot\frac{(K_4 + K_5)}{K_3}\cdot(H_2)\cdot\sqrt{(C_6H_5CH_3)}\cdot\left[K_7 + K_{10}\,\frac{(C_6H_5CH_3)}{(H_2)}\right] \qquad (5)$$

Таким образом, оказывается, что скорость реакции в первом приближении (без учета выражения в квадратных скобках) должна быть пропорциональна концентрации водорода и квадратному корню концентрации толуола. Учет выражения, помещенного в квадратную скобку в уравнении (5), приводит к выводу, что скорость реакции должна расти с повышением концентрации водорода медленнее, чем линейно. Это и наблюдается в действительности.

Можно показать, что аналогичные (5) уравнения для скорости реакции получаются и при предположении, что преимущественный обрыв цепей происходит не на толильных, а на метильных и фенильных радикалах, а также при «перекрестных» обрывах с участием этих радикалов. Иной вид имеет уравнение скорости реакции при преимущественном обрыве цепей на бензильных радикалах; тогда

$$K_1\,(C_6H_5CH_3) = K_{16}\,(C_6H_5CH_2)^2 \qquad (6)$$

$$(C_6H_5CH_2) = \frac{(C_6H_5CH_3)\,[K_2\,(H) + K_{10}\,(C_6H_4CH_3) + K_{11}\,(CH_3) + K_{12}\,(C_6H_5)]}{K_6\,(H_2)} \qquad (7)$$

---

* Мы не пишем здесь реакций, обратных 11 и 12 (ввиду малой активности бензильных радикалов), а также гетерогенной реакции гидрирования толуола в метилциклогексан.

При условии, что реакциями 13 и 14 можно пренебречь, находим:

$$CH_3 = \frac{K_4(H)}{K_{11} + K_8 \frac{(H_2)}{(C_6H_5CH_3)}}; \qquad C_6H_5 = \frac{K_5(H)}{K_{12} + K_9 \frac{(H_2)}{(C_6H_5CH_3)}}$$

$$(C_6H_4CH_3) = \frac{K_3(H)}{K_{10} + K_7 \frac{(H_2)}{(C_6H_5CH_3)}}$$

Отсюда

$$w = \sqrt{\frac{K_1}{K_{16}}}(H_2) \cdot \sqrt{(C_6H_5CH_3)} \times$$

$$\times \frac{K_6(K_4 + K_5)}{\left[K_2 + \frac{K_3K_{10}}{K_{10} + K_7 \frac{(H_2)}{(C_6H_5CH_3)}} + \frac{K_4K_{11}}{K_{11} + K_8 \frac{(H_2)}{(C_6H_5CH_3)}} + \frac{K_5K_{12}}{K_{12} + K_9 \frac{(H_2)}{(C_6H_5CH_3)}}\right]} \quad (8)$$

Рассмотрение уравнения (8) приводит к заключению, что при преимущественном обрыве цепей на бензильных радикалах скорость реакции должна возрастать быстрее, чем линейно, с повышением концентрации водорода, что не подтверждается опытом. Таким образом, кинетические соображения и химическое исследование продуктов реакции свидетельствуют о том, что образование дибензила в исследованных нами условиях может происходить лишь в незначительных количествах и не определяет кинетики реакции.

Уравнение (5) и аналогичные уравнения для преимущественного обрыва на метильных и фенильных радикалах (выведенные в предположении о незначительном протекании реакций 13 и 14, представляющих собой обратные реакции 8 и 9) согласуются с полученными в настоящем исследовании экспериментальными данными.

Авторы выражают благодарность А. Е. Гавриловой за советы при проведении экспериментальной работы и В. В. Воеводскому за советы и помощь при разработке схемы цепного механизма исследованной реакции.

В работе принимали участие чертежник-конструктор А. А. Опекунов и механик В. А. Кузнецов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано гомогенное деструктивное гидрирование толуола при высоких давлениях водорода.

2. Предложена схема цепного механизма изученного процесса, на основании которой выведено уравнение скорости реакции, согласующееся с результатами опытов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. III. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hoffmann, K. Lang, Brennstoff-Chem. 10, 203 (1939).
2. М. С. Немцов, Усп. хим. 7, 1617 (1938).
3. A. F. Forziati, A. R. Glasgow, C. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Bur. Stand. 36, 129 (1946).
4. M. Szwarc, J. Chem. Phys. 16, 128 (1948).
5. F. E. Blacket, W. E. Bell, Disc. Farad. Soc. № 14, 70 (1953).
6. Gomer, Noyes, J. Am. Chem. Soc. 71, 3390 (1949).
7. B. de B. Darwent, Disc. Farad. Soc. № 14, 129 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ШИХИЕВ и В. И. БЕЛЯЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТИЧНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ

СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНИЛ(ВИНИЛ)- И МЕТИЛЭТИЛАЦЕТИЛЕНИЛ (ВИНИЛ)-ТРЕТИЧНО-БУТИЛАЦЕТАЛЕЙ

Настоящее исследование является продолжением наших работ в области виниловых эфиров [1]. В целях выявления реакционной способности виниловых эфиров третичных спиртов мы изучали их взаимодействие с третичными ацетиленовыми и этиленовыми карбинолами.

В предыдущих наших исследованиях установлено, что простые виниловые эфиры первичных и вторичных спиртов, в присутствии следов соляной кислоты, реагируют с ацетиленовыми [2] и этиленовыми (3) карбинолами и образуют при этом соответствующие ацетали по схеме:

$$CH_2{=}CH{-}O{-}R \xrightarrow{(CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH} CH_3{-}CH\begin{cases} OR \\ OC(CH_3)_2{-}C{\equiv}CH \end{cases}$$

$$CH_2{=}CH{-}O{-}R \xrightarrow{(CH_3)_2C(OH){-}CH{=}CH_2} CH_3{-}CH\begin{cases} OR \\ OC(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2, \end{cases}$$

где $R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7 (изо); C_4H_9 (изо) и C_4H_9-*n*.

Полученные ацетиленовые и этиленовые ацетали обладают константами, которые подчиняются следующим закономерностям: 1) температура кипения этиленовых ацеталей ниже, чем соответствующих ацетиленовых; 2) удельные веса и показатели преломления также у этиленовых ацеталей ниже, чем у соответствующих ацетиленовых.

В настоящем исследовании поставлена цель синтезировать и изучить свойства следующих ацетиленовых и этиленовых ацеталей:

$$CH_3{-}CH\begin{cases} OC(CH_3)_3 \\ OC(CH_3)_2{-}C{\equiv}CH \end{cases} \quad (I)$$

$$CH_3{-}CH\begin{cases} OC(CH_3)_3 \\ OC(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2 \end{cases} \quad (II)$$

$$CH_3{-}CH\begin{cases} OC(CH_3)_3 \\ OC(CH_3)(C_2H_5){-}C{\equiv}CH \end{cases} \quad (III)$$

$$CH_3{-}CH\begin{cases} OC(CH_3)_3 \\ OC(CH_3)(C_2H_5){-}CH{=}CH_2 \end{cases} \quad (IV)$$

В результате проведенного исследования получены и охарактеризованы третично-бутилдиметилметилэтилацетиленил- и третично-бутилдиметилметилэтилвинилацетали. Установлено, что полученные ацетиленовые и этиленовые ацетали, аналогично предыдущим исследованиям [2, 3], также закономерно отличаются друг от друга по удельным весам и показателям преломления. Следует отметить, что ацетиленовые ацетали менее устойчивы и при стоянии желтеют, в то время как этиленовые ацетали в течение того же времени остаются прозрачными.

Таким образом, показано, что ацетали, содержащие в своем составе винильную группу, являются более устойчивыми. Строение полученных ацеталей доказано гидролитическим расщеплением их на исходные компоненты по схеме:

$$CH_3-CH\begin{cases}OC(CH_3)_3\\ OC(R)(R')-C\equiv CH\end{cases}\xrightarrow[HOH]{\dot{H}} CH_3-C\begin{cases}O\\ H\end{cases} + (CH_3)_3COH + \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!>\!C\begin{cases}OH\\ C\equiv CH\end{cases}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

При синтезе были использованы следующие исходные продукты: винил-третично-бутиловый эфир с т. кип. 75—75,8°; n_D^{20} 1,3926; d_4^{20} 0,7699; диметилацетиленилкарбинол [4] с т. кип. 102—103°; n_D^{20} 1,4208; d_4^{20} 0,8580; диметилвинилкарбинол [4] с т. кип. 97—98°; n_D^{20} 1,4140; d_4^{20} 0,8242; метилэтилацетиленилкарбинол [4] с т. кип. 120—121°; n_D^{20} 1,4285; d_4^{20} 0,8697; метилэтилвинилкарбинол [4] с т. кип. 115—116°; n_D^{20} 1,4258 d_4^{20} 0,8375.

Синтез третично-бутилметилэтилацетиленилацеталя

$$CH_3-CH\begin{cases}OC(CH_3)_3\\ OC(CH_3)(C_2H_5)-C\equiv CH\end{cases}$$

К смеси 24,5 г (0,25 г-мол) метилэтилацетиленилкарбинола и 25 г (0,25 г-мол) винил-третично-бутилового эфира при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавлялось 0,02 мл 30%-ной соляной кислоты; температура реакционной смеси при этом поднялась до 64°. Затем смесь нагревалась на водяной бане в течение 5 мин. при температуре 70—75° и оставлялась на ночь. На следующий день реакционная смесь сушилась поташом, после чего 47,5 г продукта реакции подвергалось перегонке под вакуумом из колбы Фаворского; летучие продукты улавливались в змеевидной ловушке, охлажденной до —7°. При этом были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 79° (12—13 мм); 2,5 г; n_D^{20} 1,4268

Фр. II, т. кип. до 80—81° (12—13 мм); 8,5 г; n_D^{20} 1,4270

Фр. III, т. кип. до 82—89° (12—13 мм); 32,0 г; n_D^{20} 1,4286

Остаток 2,0 г

В ловушке собрано 1,2 г продукта, который имеет следующие константы: d_4^{20} 0,7720; n_D^{20} 1,3984. Приведенные константы близки к винил-третично-бутиловому эфиру.

Фракция I исследованию не подвергалась, повидимому является смесью непрореагировавших исходных продуктов. Фракции II и III соединялись и дважды подвергались дробной перегонке. При этом, в основном, выделен продукт при 13 мм с т. кип. 88—89°, в количестве 30 г, что составляет 60,6% от теорет.

---

* В экспериментальной части принимала участие старший лаборант З. С. Волкова.

Таблица 1

Характеристика полученных этиленовых и ацетиленовых ацеталей

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °C (*p* в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено вычислено	*M* найдено вычислено	% C найдено вычислено	% H найдено вычислено	Выход в %
1	$CH_3-CH(OC(CH_3)_3)(OC(CH_3)_2-C\equiv CH)$	68—69(16)	0,8692	1,4264	54,280 54,282	183,8; 184,5 184,0	72,16; 71,97 71,73	10,72; 10,73 10,87	72,5
2	$CH_3-CH(OC(CH_3)_3)(OC(CH_3)_2-CH=CH_2)$	55(6)	0,8532	1,4256	55,810 55,817	179,5; 184,8 186,0	70,42; 70,60 70,96	11,58; 11,66 11,18	81,0
3	$CH_3-CH(OC(CH_3)_3)(OC(CH_3)(C_2H_5)-C\equiv CH)$	88—89(13)	0,8694	1,4290	58,71 58,90	193,6; 189,3 198,0	72,38; 72,38 72,72	10,63; 10,61 11,11	60,6
4	$CH_3-CH(OC(CH_3)_3)(OC(CH_3)(C_2H_5)-CH=CH_2)$	79—81(12)	0,8540	1,4260	60,01 60,435	194,6; 198,3 200,0	72,15; 72,19 72,00	12,30; 12,59 12,00	74,0

Исследование фракции III. Фракция имела: т. кип. 88—89°; d_4^{20} 0,8694; n_D^{20} 1,4290; найдено *MR* 58,71; вычислено для $C_{12}H_{22}O_2$ ⊧ *MR* 58,90; найдено *M* 193,7; 189,3; вычислено *M* 198.

Найдено %: C 72,38; 72,38; H 10,63; 10,61
$C_{12}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 72,72; H 11,11

Приведенные аналитические данные отвечают третично-бутилметилэтилацетиленилацеталю.

Полученный ацеталь представляет собой бесцветную жидкость с эфирным запахом, при хранении желтеет и с аммиачным раствором $AgNO_3$ дает характерный белый осадок. Содержание ацетальдегида в ацетале определялось бисульфитным методом.

Найдено ацетальдегида 94, 83; 93, 72% от теорет.

По вышеуказанной методике при взаимодействии винил-третично-бутилового эфира с метилэтилвинилкарбинолом и диметилацетиленил- и винилкарбинолами в присутствии следов 30%-ной соляной кислоты получены соответствующие ацетиленовые и этиленовые ацетали (см. таблицу). Полученные ацетиленовые ацетали с аммиачным раствором $AgNO_3$ дают белый осадок, этиленовые ацетали осадка не дают, но обесцвечивают слабый раствор $KMnO_4$ и бромную воду.

ВЫВОДЫ

1. Дан простой метод получения третичных ацетиленовых и этиленовых ацеталей с третично-бутильными радикалами и изучены их свойства.
2. Получены диметилацетиленил(винил)метилэтилацетиленил(винил)-третичнобутилацетали.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23. III. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 0, 1061.
3. М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 166.
4. А. И. Лебедева, ЖОХ, 1161 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1954, № 5

ХРОНИКА

СТОЛЕТИЕ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПОЧЕТНОГО АКАДЕМИКА Н. А. МОРОЗОВА

8 июня 1954 г. исполнилось 100 лет со дня рождения замечательного ученого-энциклопедиста и выдающегося химика, одного из старейших революционеров — народовольца-шлиссельбуржца Николая Александровича Морозова. В этот день на родине Н. А. Морозова — в Борке Ярославской области — был открыт ему памятник, выполненный скульптором проф. Г. М. Мотовиловым. Бронзовая фигура Н. А. Морозова, сидящего на пне с книгой в руке, установлена в парке Научно-исследовательской биологической станции «Борок» имени Н. А. Морозова Академии наук СССР.

Открытию памятника предшествовало расширенное заседание ученого совета научно-исследовательской биологической станции, на котором председательствовал академик-секретарь Отделения биологических наук АН СССР акад. А. И. Опарин.

Директор научно-исследовательской биологической станции доктор географич. наук И. Д. Папанин изложил историю научно-исследовательской станции, организованной по инициативе Н. А. Морозова, и ее очередные задачи, тесно связанные с большими народнохозяйственными и научными задачами советской гидробиологии. Рост и плодотворные работы станции являются достойным памятником замечательному ученому и преданному сыну нашей Родины — Н. А. Морозову.

Доклад о жизни и деятельности Н. А. Морозова сделал кандидат историч. наук Ш. М. Левин (Ленинградское отделение Института истории АН СССР). Он изложил основные этапы яркого жизненного пути Н. А. Морозова на фоне деспотического режима монархии и подъема революционного движения. За годы почти 30-летнего одиночного заточения в Петропавловской и Шлиссельбургской крепостях Н. А. Морозов сумел глубоко изучить разнообразные науки и создать выдающиеся научные труды.

Затем акад. С. И. Вольфкович сделал сообщение о работах Н. А. Морозова в области естествознания, особенно в области химии. Докладчик отметил выдающееся значение многолетнего труда Н. А. Морозова «Периодические системы строения вещества», выполненного им во время заключения в Шлиссельбургской крепости. В этом труде и в ряде других работ Н. А. Морозов развивает мысль о сложном строении атомов и этим обосновывает сущность периодического закона химических элементов. Он страстно отстаивал возможность разложения атома тогда, когда большинству химиков она казалась нереальной, когда для этого утверждения еще не было экспериментальных доказательств. Н. А. Морозов уже в конце XIX века высказал мысль о том, что главнейшей задачей химии будущего явится «синтез элементов». Он считал, что химические элементы совершают эволюцию в бесконечной истории мироздания. Он писал: «То, что было безумной мечтой у древних алхимиков — может скоро сделаться бескорыстным приобретением науки». Более 50 лет назад Н. А. Морозов смело и уверенно стал на точку зрения сложного строения атомов, превращаемости элементов, искусственного получения радиоактивных элементов, необычайных запасов внутриатомной энергии. Н. А. Морозов, развивая идею Дюма, предложил периодическую систему органических соединений (радикалов — «карбогидридов»). В начале XX века Н. А. Морозов высказал смелую мысль о том, что новые звезды возникают в результате взрыва старых светил из-за разложения атомов вещества, ставших радиоактивными. Ныне, эта, ранее оспариваемая гипотеза, в несколько видоизмененном виде, разделяется широкими кругами астрономов и физиков.

Далее С. И. Вольфкович указал на ряд других выдающихся идей и открытий Н. А. Морозова в разных областях естествознания, указав на необходимость глубокого и разностороннего изучения богатого литературного наследия Н. А. Морозова.

В заключение выступил акад. А. И. Опарин, указавший на большое значение работ, которые ведутся в научно-исследовательской биологической станции «Борок» имени Н. А. Морозова, работ по гидробиологии, ихтиологии, орнитологии, гидрохимии и другим наукам. Эти труды имеют не только местное, но и общесоюзное значение, особенно для освещения перспективных проблем, связанных с огромным гидротехническим строительством в СССР.

По окончании расширенного заседания ученого совета, на котором присутствовали приехавшие из Москвы представители Академии наук СССР, областных и районных общественных организаций, а также делегаты Ленинградских научных учреждений, где работал Н. А. Морозов, состоялось открытие памятника. По поручению Президиума Академии наук СССР памятник открыл член Президиума АН СССР акад. А. И. Опарин.

К подножию памятника были возложены венки от Президиума АН СССР, от Отделения химических наук АН СССР, от Научно-исследовательской биологической станции «Борок» имени Н. А. Морозова, от Ленинградского института имени В. Ф. Лесгафта и других. На открытии памятника Н. А. Морозову присутствовали также представители ближайших колхозов и совхозов и многочисленная молодежь.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Т-06215 Подписано к печати 30.IX.1954 г. Тираж 4075 экз. Зак. 551
Формат бум. 70×108$^{1}/_{16}$. Бум. л. 6$^{1}/_{4}$. Печ. л. 16,12. Уч.-изд. л. 19,2.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения, научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны. Страницы рукописи, в том числе и список цитируемой литературы, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа или 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени. Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежении ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Список цитируемой литературы должен быть оформлен в следующем порядке:

а) для книги должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана; номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунков должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рукописи. На полях с левой стороны страницы рукописи выносятся номера рисунков.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются. Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.